

Vakuum ein und chromatographiert über eine Kieselgelsäule mit Essigester/Methanol (2/1). Die reduktionhaltige Fraktion färbt eine alkalische Lösung von 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid. Das Eluat wird eingedampft und ca. 12 h bei Raumtemperatur mit  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{Pyridin}$  acetyliert. Man nimmt in Eiswasser/Dichlormethan auf und trennt über DC-Platten (Kieselgel 0.5 mm) mit Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (50/48/2). Die fluoreszenzlöschende Zone bei  $R_f = 0.4$  wird mit warmem Ethylacetat eluiert. Die Ausbeute an 3 beträgt 0.1 %.  
 3:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 0.92$  (*t*,  $J = 7$  Hz, 3H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.62 (*sext.*,  $J = 7$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.11 (*s*, 3H;  $\text{NCOCH}_3$ ), 2.28, 2.31 (*s*, je 3H;  $\text{OCOCH}_3$ ), 3.68 (*t*,  $J = 7$  Hz, 2H;  $\text{NCH}_2$ ), 4.76 (*dd*,  $J = 4.4$ , 1.5 Hz, 2H;  $=\text{CHCH}_2\text{O}$ ), 6.63 (*br. d*,  $J = 15$  Hz, 1H;  $=\text{CHC=O}$ ), 6.88 (*dt*,  $J = 15$ , 4.4 Hz, 1H;  $=\text{CHCH}_2$ ), 7.77 (*br.s*, 1H;  $\text{CHN}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS int.).  $\delta = 11.11$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 20.49, 20.65, 22.05 ( $\text{COCH}_3$ ), 22.38 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 47.40 ( $\text{NCH}_2$ ), 63.01 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 124.04 ( $=\text{CHC=O}$ ), 127.71 (HCN), 130.80 ( $\text{COC=}$ ), 140.31 ( $=\text{CHCH}_2$ ), 168.43, 170.28, 170.46 ( $\text{CH}_2\text{C=O}$ ), 183.21 (=HCC=O). – MS (70 eV):  $m/z$  [%]: 311 (4.4,  $M^\oplus$ ), 269 (4.1), 251 (13.9), 238 (5.0), 227 (7.5), 209 (40.4), 196 (13.3), 167 (70.7), 150 (14.6), 138 (27.4), 110 (8.3), 96 (11.5), 84 (6.6), 68 (8.1), 43 (100). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2995(m), 1780(s), 1620(s), 800(m). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 300 (4.24). – Korrekte CHN-Analyse.

Eingegangen am 4. Dezember 1989 [Z 3666]

CAS-Registry-Nummern:

Oxalat von 1, 71231-91-9; 3, 126134-91-6.

- [1] J. W. Baynes, V. M. Monnier: „The Maillard Reaction in Aging, Diabetes and Nutrition,” *Prog. Clin. Biol. Res.* 304 (1989) 1.
- [2] H. Paulsen, K. W. Pflugkaupt in W. Pigman, D. Horton (Hrsg.): *The Carbohydrates: Chemistry and Biochemistry, Vol. 1B*. Academic Press, New York 1980, S. 881.
- [3] F. Ledl, T. Severin, *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.* 169 (1979) 173.
- [4] F. Weygand, H. Simon, W. Bitterlich, J. E. Hodge, B. E. Fischer, *Tetrahedron* 6 (1958) 123.
- [5] F. Ledl, G. Fritsch, J. Hiebl, O. Pachmayr, T. Severin in M. Fujimaki, M. Namiki, H. Kato (Hrsg.): „Amino-Carbonyl Reaction in Food and Biological Systems” – Proceedings of the 3rd International Symposium on the Maillard Reaction, Kodansha Ltd., Tokyo 1986, S. 173.
- [6] J. Beck, F. Ledl, T. Severin, *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.* 188 (1989) 118; B. Huber, F. Ledl, *Carbohydr. Res.*, im Druck.

## Oligorylene als Modelle für „Poly(*peri*-naphthalin)“\*\*

Von Angelika Bohnen, Karl-Heinz Koch, Wolfgang Lüttke und Klaus Müllen\*

Professor Wolfgang Roth zum 60. Geburtstag gewidmet

Anellierte Arene, die formal durch Verknüpfung aller *peri*-Positionen von Naphthalin zustande kommen, werden nach Clar als Rylene bezeichnet<sup>[1]</sup>. Während die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Perylen 2a, dem ersten Glied in der Reihe dieser Naphthalinoligomere, eingehend beschrieben sind<sup>[2–4]</sup>, entzogen sich die ebenfalls bekannten höheren Homologen Terrylen 3a und Quaterrylen 4a wegen des schwierigen synthetischen Zugangs und ihrer extrem geringen Löslichkeit in organischen Solventien einer näheren Untersuchung<sup>[5]</sup>.

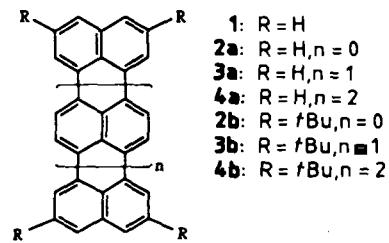
Theoretische Studien lassen diese höheren Rylene jedoch als besonders attraktiv erscheinen; so wird z. B. für Poly(*peri*-naphthalin) 1 eine niedrige Bandlücke und damit möglicherweise intrinsische Leitfähigkeit vorausgesagt<sup>[6, 7]</sup>.

[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. A. Bohnen, Dipl.-Chem. K.-H. Koch Max-Planck-Institut für Polymerforschung Ackermannweg 10, D-6500 Mainz 1

Prof. Dr. W. Lüttke  
Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen

[\*\*] Polyarylene und Polyarylenvinylene, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. – 1. Mitteilung: [10].

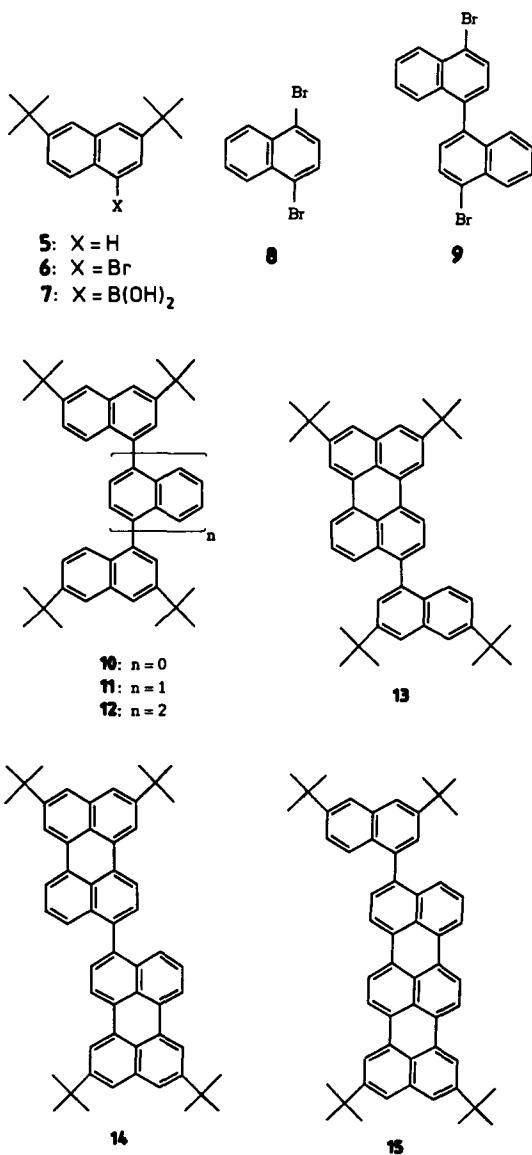
Um anhand von Experimentaldaten auf die unbekannten Eigenschaften von 1 extrapolieren zu können, haben wir einen einfachen Zugang zu den Strukturanaloga Terrylen 3a und Quaterrylen 4a eröffnet. Er beruht auf einer Alkalimetall-induzierten Cyclisierung von Oligonaphthylen-Vorläufern und liefert die Titelverbindungen 3b und 4b, die dank ihrer Alkylsubstitution löslich sind. Die homologe Reihe löslicher Rylene 2b–4b ermöglicht es uns, ihre physikalischen Eigenschaften als Funktion der Molekülgöße zu untersuchen. Wir beschreiben hier einige spektroskopische Daten, die ausgeprägte Redoxaktivität sowie die elektrische Leitfähigkeit dotierter Derivate.



Ausgangsverbindung der Synthesen ist 2,7-Di-*tert*-butylnaphthalin 5, das sich durch Friedel-Crafts-Alkylierung von Naphthalin leicht gewinnen und vom ebenfalls gebildeten 2,6-Isomer über eine Thioharnstoff-Einschlußverbindung abtrennen läßt<sup>[8]</sup>. 5 wird zunächst über das Monobromderivat 6<sup>[9]</sup> (86 %) nach einem von uns beschriebenen Verfahren<sup>[10]</sup> in die Monoboronsäure 7 (76 %) überführt. Die jeweils durch Palladium katalysierte Kupplung von 7 mit 6 (Molverhältnis 1:1), mit 1,4-Dibromnaphthalin 8 (2:1) bzw. mit 4,4'-Dibrom-1,1'-binaphthyl 9 (2:1) liefert dann die 1,4-verknüpften Oligonaphthylen 10, 11 bzw. 12 (74, 83 bzw. 75 %)<sup>[11]</sup>.

Zur Rylengewinnung machten wir uns die Tatsache zunutze, daß 1,1'-Binaphthyl bei der Reduktion mit Alkalimetallen spontan zu Perylen cyclisiert<sup>[12]</sup>. Die entsprechende Cyclisierung der Oligonaphthylen 10–12 wird mit Kalium durchgeführt (Vakuum, 1,2-Dimethoxyethan, Raumtemperatur, 3 d), gefolgt von einer Oxidation mit wasserfreiem Cadmiumchlorid und säulenchromatographischer Reinigung an Aluminiumoxid. Dabei entsteht das Perylen 2b in 40 % Ausbeute. Das Ternaphthyl 11 ergibt zwei Cyclisierungsprodukte: das Naphthylperylene 13 (42 %) und das Terrylen 3b (24 %). Offensichtlich findet die Cyclisierung ausschließlich in den *peri*-Positionen des Naphthalins statt. Der Verlauf der Cyclisierung hängt von der Größe des redoxaktiven  $\pi$ -Systems ab, denn aus dem Quaternaphthyl-Derivat 12 entsteht das Biperylenyl 14 (48 %) [Nebenprodukte sind nicht trennbare Naphthylperylene (10 %) und ein isolierbares Naphthylterrylen-Derivat 15 (5 %)], nicht aber das gewünschte Quaterrylen 4b. Die Cyclisierung zu 4b läßt sich jedoch erzwingen, wenn 14 mit Kupfer(II)-chlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff behandelt wird (Kovacic-Bedingungen<sup>[13]</sup>). Bei der chromatographischen Reinigung des Rohprodukts (Aluminiumoxid, Cyclohexan) werden nur die Nebenprodukte (Perylenchromophore) eluiert. Die Zielverbindung 4b wird durch mehrmalige Extraktion des unter Stickstoff getrockneten Säulenmaterials mit siedendem Chloroform erhalten (48 %). Analog kann 13 zum Terrylen 3b cyclisiert werden (42 %)<sup>[11]</sup>.

Die Stammverbindungen 3a und 4a lassen sich durch Entalkylierung von 3b bzw. 4b (Aluminiumtrichlorid/Natriumchlorid-Schmelze, 5:1, 130 °C, 15 min) gewinnen.



Wie Tabelle 1 erkennen lässt, tritt in der Reihe der löslichen Rylene **2b**, **3b** und **4b** eine starke bathochrome Verschiebung der längstwülligen  $^1L_a$ -Bande auf (mit jeweils ähnlicher Schwingungsstruktur). Die gemessenen Bandenlagen stimmen mit den berechneten (PPP-SCF<sup>[14]</sup>) gut überein. Die

Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten der Verbindungen **2b**, **3b** und **4b**.

Verb.	Farbe	Absorption [nm]		Fluoreszenz [nm] [c]	
		$\lambda_{\max}$ [ε] [a]	$\lambda_{\text{PPP}}$ [f] [b]	$\lambda_{\max}$	$\Phi_F$ [d]
<b>2b</b>	gelb	439 (28 000)	446 (1.02)	446	0.94
<b>3b</b>	rot	560 (65 000)	566 (1.80)	573	0.70
<b>4b</b>	blau	660 (138 000)	672 (2.54)	678	$\approx 0.05$ [15b]

[a] Absorptionspektren bei Raumtemperatur in 1,4-Dioxan. [b] Berechnete Absorptionslage [14], f = Oszillatorträrke. [c] Fluoreszenzspektren in entgasstem 1,4-Dioxan bei Raumtemperatur. [d] Referenzsubstanzen bei den Fluoreszenzmessungen [15a]: **2b**: Perylen, **3b**: Rhodamin 101, **4b**: 3-Diethylamino-7-diethylaminophenoazoniumperchlorat (Oxazin 1).

Fluoreszenzspektren der Homologen zeigen wie Perylen nur eine sehr geringe Stokes-Verschiebung. Während das Perylen **2b** mit einer Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  von 0.94<sup>[15a]</sup> und das Terrylen **3b** mit  $\Phi_F = 0.70$ <sup>[15a]</sup> eine sehr intensive Fluoreszenz aufweisen, ist sie bei **4b** überraschend schwach ( $\Phi_F \approx 0.05$ <sup>[15]</sup>).

Bei der elektrochemischen Oxidation und Reduktion unter cyclovoltammetrischer Kontrolle erweisen sich die Oligopyrylene als sehr wirksame Elektrophore (Tabelle 2). **2b** geht reversibel in ein Radikalkation und Dikation sowie ein Radikaltrianion über, bei **3b** ist zusätzlich ein Radikaltrikation erhältlich, und bei **4b** ist sogar eine reversible Redoxsequenz nachzuweisen, die in sechs sukzessiven Schritten vom Tetraakation bis zum Radikaltrianion reicht. Nicht überraschend gelingt die Elektronenübertragung auch mit chemischen Methoden. So entstehen bei der Reduktion z.B. von **2b** und **3b** mit Kalium die Dianionsalze **2b**<sup>2-</sup>/2K<sup>+</sup> (violet) bzw. **3b**<sup>2-</sup>/2K<sup>+</sup> (blau), die sich durch ihre <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zu erkennen geben<sup>[16]</sup>.

Tabelle 2. Cyclovoltammetrisch bestimmte Redoxpotentiale der Oligopyrylene **2b**, **3b** und **4b** [a].

	$E^\circ$ (Oxidation)			$E^\circ$ (Reduktion)			
	-4e	-3e	-2e	-1e	+1e	+2e	+3e
<b>2b</b>				1.45	0.78	-1.99	-2.55
<b>3b</b>		2.43 [b]	0.94	0.43	-1.57	-1.98	
<b>4b</b>	2.23 [c]	1.90 [b]	0.66	0.23	-1.42	-1.72	-2.97 [b]

[a] Oxidation in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Reduktion in Tetrahydrofuran; Redoxpotentiale reversibler Paare in V vs. SCE (Ferroceneichung 310 mV); *n*Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> als Leitsalz; Scan-Geschwindigkeit 100 mV s<sup>-1</sup>; Temperatur 0 °C. [b] Temperatur -25 °C [c] Temperatur -50 °C.

Der Bandlücke im Polymer **1**, einer für das Zustandekommen elektrischer Leitfähigkeit bedeutenden Größe, entspricht in den Einzelmolekülen **2b**–**4b** die HOMO/LUMO-Energiedifferenz  $\Delta E$  (Tabelle 3). Sie kann experimentell unter anderem elektrochemisch aus der Potentialdifferenz

Tabelle 3. HOMO-LUMO-Energiedifferenz  $\Delta E$  [eV] als Funktion des Anellierungsgrades [18] (siehe Tabelle 1 und 2).

	$\Delta E_{\text{elec.}}$ [a]	$\Delta E_{\text{opt.}}$ [b]	$\Delta E_{\text{theor.}}$ [c]
<b>2b</b>	2.77	2.67	2.78
<b>3b</b>	2.00	2.14	2.19
<b>4b</b>	1.64	1.80	1.84

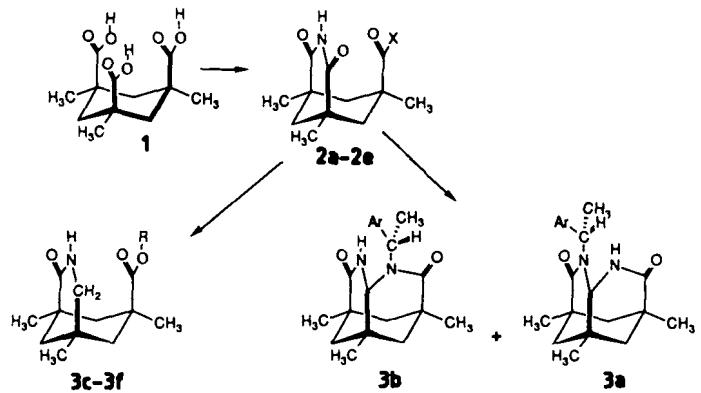
[a] Differenz der elektrochemisch bestimmten Redoxpotentiale von Radikalkation und Radikaltrianion. [b] Aus der Energie des längstwülligen optischen Übergangs, bestimmt bei 1/10 der Maximalabsorption [17]. [c] Entspricht der Energie des nach der PPP-SCF-Methode [14] berechneten Übergangs S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub>.

der ersten Reduktions- bzw. Oxidationsstufen und spektroskopisch aus der Energie des längstwülligen optischen Übergangs ermittelt werden<sup>[17, 18]</sup> (Tabelle 1 und 2). Die graphische Auftragung der experimentellen  $\Delta E$ -Werte gegen die Zahl der eingebauten Naphthalin-Einheiten lässt zwar noch keine Konvergenz erkennen, zeigt aber mit zunehmender Molekülgöße eine drastische Abnahme. Im definierten Einzelmolekül **4b** ist  $\Delta E$  mit ca. 1.6 eV deutlich kleiner als in Polymeren des Polyphenylen-Typs (ca. 3.4 eV)<sup>[19]</sup> oder des Poly-p-phenylenvinyl-Typs (ca. 2.5 eV)<sup>[17]</sup> und entspricht den für Polyacetylenen bestimmten Energien<sup>[20]</sup>.

Dadurch p-Dotierung mit Iod in gesättigter Dichlormethan-Lösung lassen sich **3b** und **4b** in schwerlösliche Ladungsübertragungskomplexe überführen (der Komplex von **2b** bleibt in Lösung); ihre Pulverleitfähigkeit beträgt 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup> für **3b** und bemerkenswerterweise 5 S cm<sup>-1</sup> für **4b**.

Ein eingegangen am 27. Dezember 1989,  
ergänzte Fassung am 2. März 1990 [Z 3700]

- [1] E. Clar, *Chem. Ber.* 81 (1948) 52.  
[2] E. Clar: *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. II, Springer, Berlin 1964, S. 25.  
[3] J. B. Birks: *Organic Molecular Photophysics*, Vol. I und II, Wiley, London 1986.  
[4] H. J. Keller, D. Nöthe, H. Pritzkow, D. Wehe, M. Werner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 62 (1980) 181.  
[5] E. Clar, W. Kelly, R. M. Laird, *Monatsh. Chem.* 80 (1956) 391.  
[6] J. L. Brédas, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 1316.  
[7] A. K. Bakhshi, J. Ladik, *Synth. Met.* 30 (1989) 115.  
[8] H. van Bekkum, T. J. Niewstad, J. van Barneveld, P. Klapwijk, B. M. Wepster, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 88 (1969) 1028.  
[9] L. Erlichovitch, M. Ménard, F. L. Chubb, Y. Pépin, J. C. Richer, *Can. J. Chem.* 44 (1966) 2305.  
[10] U. Fahnenstich, K. H. Koch, K. Müllen, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 10 (1989) 563.  
[11] Die Strukturen aller neuen Verbindungen sind durch die spektroskopischen Daten und durch die Ermittlung der Elementarzusammensetzung sichergestellt. Zum Beispiel: 2,5,10,13-Tetra-*tert*-butyterrylen 3b:  $F_p = 369-370^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.49$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 7.65 (d, 3-H), 8.27 (d, 1-H), 8.30 (s, 7-H);  $J_{1,3} = 3 \text{ Hz}$ . - 2,5,12,15-Tetra-*tert*-butylquatteryen 4b:  $F_p = 520-528^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.45$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 7.58 (br. s, 3-H), 8.18 (m, 1-, 6-, 7-H).  
[12] S. P. Solodovnikov, Y. B. Zaks, S. T. Iosse, M. I. Kabachnik *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1968, 442.  
[13] P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.* 87 (1987) 357.  
[14] PPP-SCF-CI-Rechnungen unter Berücksichtigung von maximal 100 einfach angeregten Konfigurationen und maximal 25 SCF-Cyclen.  
[15] a) Wir bedanken uns für die Fluoreszenzmessungen an 2b bei Herrn M. Strauch, Universität Göttingen, sowie für die Fluoreszenzuntersuchungen an 3b und 4b bei Herrn Priv.-Doz. A. R. Holzwarth, MPI für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr; b) die ungewöhnlich schwache Fluoreszenz von 4b ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.  
[16]  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}, -20^\circ\text{C}$ ):  $2\mathbf{b}^{2\ominus}/2\mathbf{K}^\ominus: \delta = 5.8$  (s, 1H), 4.97 (s, 1H), 1.11 (s, 9H);  $3\mathbf{b}^{2\ominus}/2\mathbf{K}^\ominus: \delta = 6.58$  (s, 1H), 6.19 (s, 1H), 5.97 (s, 1H), 1.23 (s, 9H).  
[17] H. H. Hörlold, M. Helbig, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 12 (1987) 229.  
[18] Die relativ gute Übereinstimmung der optisch und elektrochemisch bestimmten  $\Delta E$ -Werte ist angesichts der unterschiedlichen Meßbedingungen als zufällig zu bezeichnen.  
[19] L. W. Shacklette, H. Eckhardt, R. R. Chance, G. C. Miller, D. M. Ivory, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 4098.  
[20] R. R. Chance, D. S. Boudreux, H. Eckhardt, R. L. Elsenbaumer, J. E. Frommer, J. L. Brédas, R. Silbey in J. Ladik, J. M. André, M. Seel (Hrsg.): *Quantum Chemistry of Polymers: Solid State Aspects*, Reidel, Dordrecht 1984, S. 235.

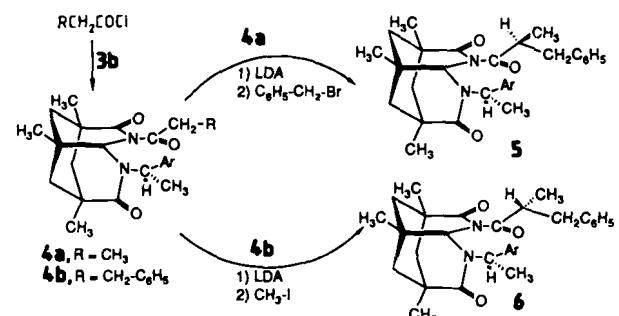


Schema 1. **2a**,  $X = \text{Cl}$ ; **2b**,  $X = (\text{S})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ; **2c**,  $X = \text{OMe}$ ; **2d**,  $X = (\text{S})-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-2\text{-Naphthyl}$ ; **2e**,  $X = \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-2\text{-Naphthyl}$ ; **3c**,  $R = \text{H}$ ; **3d**,  $R = \text{Me}$ ; **3e**,  $R = 2\text{-Naphthyl}$ ; **3f**,  $R = \text{CH}_2-\text{CH}_2-2\text{-Naphthyl}$ . -  $\text{Ar} = \text{Phenyl}$ .

ethanol in hoher Ausbeute (87 bzw. 70%) erhalten<sup>[13]</sup>. Die Ester **2c** und **2e** sind bekannt<sup>[14]</sup> (Schema 1).

Reduktion von **2b** ( $\text{NaBH}_4/\text{EtOH}, 0^\circ\text{C}$ ) und nachfolgende Säurebehandlung ( $\text{TosOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ergab die Tricyclen **3a** und **3b** als leicht zu trennendes Diastereomerengemisch [Flash-Chromatographie; **3a** (55%,  $F_p = 107-109^\circ\text{C}$ ), **3b** (34%,  $F_p = 187-189^\circ\text{C}$ )]. Laut Röntgenstrukturanalyse<sup>[15]</sup> von **3b** befindet sich die NH-Bindung in der Nähe der asymmetrischen Mikroumgebung. Der Methylester **2c** wurde mit  $\text{NaBH}_4/\text{EtOH}$  reduziert und danach mit  $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  zum bicyclischen Lactam **3d** ( $F_p = 141-143^\circ\text{C}$ ) umgesetzt. Verseifung, Aktivierung ( $\text{SOCl}_2$ ) und anschließende Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol ergaben **3e** ( $F_p = 82-84^\circ\text{C}$ ). Eine parallele Abfolge von Reduktionen lieferte **3f** aus **2e**, und das *optisch aktive* **3c** wurde aus **2d** erhalten.

Der Tricyclus **3b** erwies sich als äußerst effektive Hilfsverbindung für asymmetrische Alkylierungen. Durch Acylierung von **3b** ( $\text{NaH}/\text{RCH}_2\text{COCl}/\text{THF}$ ) wurden das Propionyl- **4a** und das 3-Phenylpropionylderivat **4b** hergestellt. Deprotonierung ( $\text{LDA}/\text{THF}, -78^\circ\text{C}$ ) und anschließende Alkylierung von **4a** mit Benzylbromid ( $-78^\circ\text{C}, 10 \text{ min} \rightarrow 0^\circ\text{C}, 3-5 \text{ h}$ ) ergaben ein einziges Diastereomer (**5**) (Schema 2). Bei der parallelen Alkylierung von **4b** mit  $\text{MeI}$  ent-



Schema 2.  $\text{Ar} = \text{Phenyl}$ ;  $\text{LDA} = \text{Lithiumdiisopropylamid}$ .  
**5**  $\rightarrow (\text{S})-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH} + 3\mathbf{b} (\text{CH}_3 = \text{R})$   
**6**  $\rightarrow (\text{R})-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH} + 3\mathbf{b} (\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 = \text{R})$

stand nur das andere Diastereomer (**6**). Durch  $500\text{MHz}^{-1}\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und HPLC wurde ermittelt, daß die Diastereoselektivität mindestens 200:1 beträgt. Aus den Alkylierungsprodukten lassen sich die erzeugten optisch aktiven Carbonsäuren<sup>[17]</sup> unter Rückgewinnung der Hilfsverbin-

## Neue chirale Hilfsverbindungen für die Alkylierung von Enolaten \*\*

Von Kyu-Sung Jeong, Kevin Parris, Pablo Ballester und Julius Rebek, Jr.\*

Asymmetrische Umwandlungen sind für die moderne synthetische Chemie von großem Interesse; die Anwendung chiraler Hilfsverbindungen ist eine der Methoden, durch welche hohe Stereoselektivität erreicht werden kann<sup>[1]</sup>. Vor kurzem führten wir ein System ein, das außergewöhnliche Selektivität bei Cycloadditionen zeigt<sup>[2]</sup>; hier berichten wir über seine Anwendbarkeit bei Alkylierungen.

Das Molekülskelett der neuen Hilfsverbindungen **3** leitet sich von dem der kommerziell erhältlichen Kemp-Trisäure **1**<sup>[3]</sup> ab. Ihr Imid-Säurechlorid **2a**<sup>[4]</sup> acyliert leicht Amine oder Alkohole. Zum Beispiel wurden das Amid **2b** ( $F_p = 113-115^\circ\text{C}$ ) aus **2a** und (*S*)-1-Phenylethylamin und der Ester **2d** ( $F_p = 160-162^\circ\text{C}$ ) aus **2a** und (*S*)-1-Naphthyl-

[\*] Prof. Dr. J. Rebek, Jr., K.-S. Jeong, K. Parris, P. Ballester

Department of Chemistry, University of Pittsburgh  
Pittsburgh, PA 15260 (USA)

und

Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Hoechst Celanese Co., Inc., gefördert.