

konnte das Dihydro[7.7]circulen **11**^[11] isoliert werden (gelbe Prismen, $F_p > 350^\circ\text{C}$, 12% Ausbeute). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CDCl_3) zeigt ein AB-Quartett für zwei Methylen-Gruppen bei $\delta = 4.50$ (4H) und zwei Sätze von AB-Quartetts für aromatische Protonen (H^a , H^b und H^c , H^d). Die spektroskopischen Daten und die Elementaranalyse weisen auf Dihydro[7.7]circulen **11** als Produkt, das ein sattelförmiges, nichtplanares Molekül zu sein scheint^[12]. Die zwei Methylengruppen in **11** konnten durch Oxidation mit Selen-dioxid in Dioxan nachgewiesen werden. Diese Reaktion lieferte das neuartige chinoide Derivat **3** in 21% Ausbeute (außerdem noch 14% des Monoketons, $F_p = 210-212^\circ\text{C}$)^[13] als stabile, orangefarbene Prismen ($F_p > 300^\circ\text{C}$, aus Benzol)^[16].

Um die beiden letzten Benzolringe für das [7.7]Circulen **2** zu erzeugen, wurde **11** mit Triphenylmethyleperchlorat^[14] in Essigsäure dehydriert. Dabei entstand **2** in 25% Ausbeute (stabile, blaßorange Prismen, $F_p > 300^\circ\text{C}$, aus Benzol)^[17]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist charakteristisch; es zeigt ein einzelnes Signal bei $\delta = 7.61$ und zwei Sätze eines AB-Systems. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum weist zwölf Signale auf^[17]. Die spektroskopischen Eigenschaften von **2** und seine thermische Stabilität sind am besten mit der Grenzstruktur **2a** in Einklang, die aus zwei Hexa[7]circulen-Einheiten besteht^[15]. Wir untersuchen weiterhin aktiv die chemischen und physikalischen Eigenschaften des [7.7]Circulens **2** und seiner Derivate.

Eingegangen am 6. März 1991 [Z 4474]

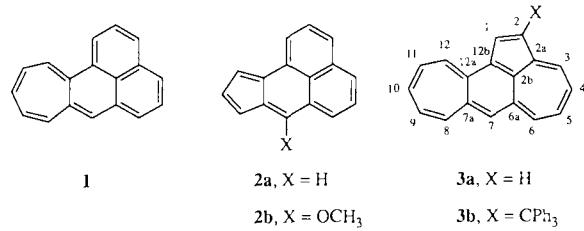
- [1] M. Nakazaki, K. Yamamoto, K. Naemura, *Top. Curr. Chem.* **125** (1984) 1.
- [2] K. Yamamoto, T. Harada, Y. Okamoto, H. Chikamatsu, M. Nakazaki, Y. Kai, T. Nakao, M. Tanaka, S. Harada, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3578.
- [3] Entsprechend der von H. Wynberg [4] vorgeschlagenen Nomenklatur bezeichnen wir die Circulene, die die Form einer Acht haben, als [m.n]Circulene, wobei m und n jeweils die Anzahl von Ringen angibt, die um einen zentralen Cyclus angeordnet ist.
- [4] H. Wynberg, J. H. Doppe, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 763.
- [5] H. J. Dauben, D. J. Bertelli, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4659.
- [6] F. Vögtle, G. Hohnen, E. Weber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 366.
- [7] W. Baker, F. Glockling, J. F. W. McOmie, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1118.
- [8] J. Buter, R. M. Kellogg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 466.
- [9] Für alle neuen Verbindungen wurden zufriedenstellende analytische und spektroskopische Daten erhalten.
- [10] Halos, ET-500, Eikosha Co., Osaka, Japan.
- [11] **11**: MS (EI, 70 eV): m/z 500 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, 25°C , CDCl_3 , TMS) AB-System: $\delta_a = 4.29$, $\delta_b = 4.72$ ($J_{ab} = 12.86$ Hz, 4H, CH_2), AB-System: $\delta_a = 7.52$, $\delta_b = 7.54$ ($J_{ab} = 8.66$ Hz, 8H, ArH^a, ArH^b), AB-System: $\delta_a = 7.53$, $\delta_b = 7.59$ ($J_{cd} = 8.66$ Hz, 8H, ArH^c, ArH^d); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 39.6$, 125.0, 125.8, 126.1, 127.8, 128.7, 130.3, 132.3, 134.9, 136.0, 136.9, 139.7; UV/VIS (Cyclohexan): $\lambda_{max}[\text{nm}] (\epsilon) = 262$ (54400), 298 (28600), 313 (33100), 350 (8300), 380sh (5300).
- [12] Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11** in Hexachlor-1,3-butadien zeigte, daß eines der typischen AB-Quartetts von zwei Methylengruppen auch beim Erhitzen auf 160°C keine Veränderung in der Form zur Folge hatte, was auf eine recht stabile sattelförmige Geometrie hinweist.
- [13] IR (KBr): $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1671$ (C=O); MS: m/z 514 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) AB-System: $\delta_a = 4.28$, $\delta_b = 4.70$ ($J_{ab} = 12.84$ Hz, 2H, CH_2), 7.52–8.15 (m, ArH, 16H).
- [14] W. Bonthrone, D. H. Reid, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2773.
- [15] P. J. Jessup, J. A. Reiss, *Aust. J. Chem.* **29** (1976) 173.
- [16] **3**: IR (KBr): $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1670$ (C=O); MS: m/z 528 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.69$ (d, $J = 8.37$ Hz, 4H, ArH^a), 7.79 (d, $J = 8.64$ Hz, 4H, ArH^c), 7.90 (d, $J = 8.37$ Hz, 4H, ArH^b), 8.07 (d, $J = 8.64$ Hz, 4H, ArH^d); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 114.0$, 126.2, 127.1, 127.9, 129.1, 131.0, 132.6, 135.2, 136.4, 137.2, 139.5, 195.1; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}[\text{nm}] (\epsilon) = 273$ (111200), 306 (57300), 321 (48700), 462 (7500).
- [17] **2**: MS: m/z 498 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.61$ (s), $\delta_a = 7.45$, $\delta_b = 7.48$ ($J_{ab} = 6.22$ Hz, 8H, ArH^a, ArH^b), $\delta_c = 7.47$, $\delta_d = 7.56$ ($J_{cd} = 7.72$ Hz, 8H, ArH^c, ArH^d); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 126.4$, 126.8, 127.2, 127.7, 131.2, 131.7, 132.3, 132.8, 136.0, 136.4, 136.9, 137.3; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}[\text{nm}] (\epsilon) = 274$ (122200), 301 (56400), 316 (8770), 362 (10200), 415 (5700), 440 (3200).

2-Triphenylmethyldicyclohept[cd,g]inden: ein neuartiger, *cata-peri*-kondensierter, nicht alternierender Kohlenwasserstoff**

Von Yoshikazu Sugihara*, Junji Saito und Ichiro Murata*

Cata-peri-kondensierte, nicht alternierende Kohlenwasserstoffe haben aufgrund des einzigartigen Anellierungsmodus faszinierende Eigenschaften^[1]. Unsere neueren Untersuchungen über Cyclohepta[a]phenalen **1**^[2] und 7-Methoxycyclopenta[a]phenalen **2b**^[3] galten deren ausgeprägten Elektronendonor- und Acceptoreigenschaften in Abhängigkeit von ihren Molekülorbital-Charakteristika^[4]. Dicyclohept[cd,g]inden **3a**, ein Isomer von **1**, ist eine neuartige Verbindung innerhalb dieser Serie, da **3** formal aus zwei Prototypen nicht alternierender Kohlenwasserstoffe, Azulen und Heptafulven, zusammengesetzt ist. Wir berichten hier über die erste Synthese eines Derivats, **3b**, dieses Ringsystems und über dessen physikalische Eigenschaften, die den Charakter der Stammverbindung **3a** beleuchten.

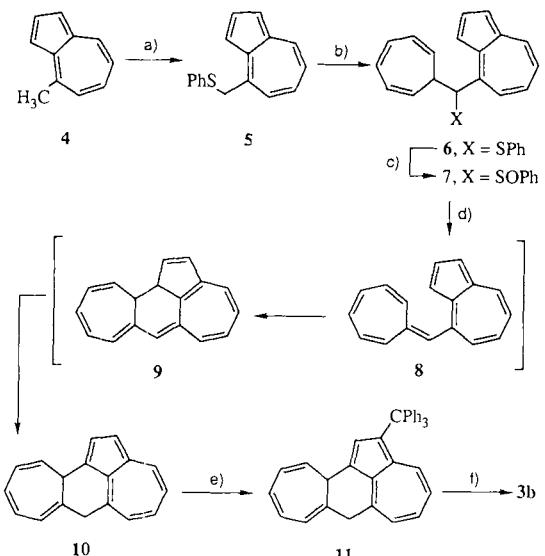
4-Methylazulen **4**^[5] wurde mit Lithiumdicyclohexylamid (LDCHA) in Ether deprotoniert (Schema 1) und das resul-



tierende Carbanion mit Diphenyldisulfid in 66% Ausbeute zu 4-Phenylthiomethylazulen **5** umgesetzt^[6]. Die Cycloheptatrienylgruppe konnte durch Deprotonierung von **5** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Ether und anschließende Behandlung mit Tropyliumtetrafluoroborat effizient an der gewünschten Stelle eingeführt werden. Das Reaktionsprodukt **6** lieferte bei der Oxidation mit *meta*-Chlorperbenzoësäure (MCPBA) eine Mischung diastereomerer Sulfoxide **7**, die zu unserer Überraschung bei der Thermolyse in einer entgasten Benzollösung bei 55°C in ein tetracyclisches Azulerinderivat **10** umgewandelt wurde, welches das gesuchte Kohlenstoffskellett enthält. Obwohl die Überwachung der Thermolyse (in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$) durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Information lieferte, nehmen wir den in Schema 1 gezeigten Verlauf an. Das Heptafulvenchromophor, das zunächst durch Eliminierung von Sulfensäure entsteht, ergibt in einer elektrocyclischen 14π -Reaktion das Zwischenprodukt **9**^[7], aus dem durch bevorzugte [1,7]-Hydridverschiebung das stabile, konjugierte Azulen **10** entsteht. Mit der Absicht, ein Hydrid-Ion^[8] zu entfernen, wurde **10** mit Trityltetrafluoroborat behandelt. Als Produkt wurde allerdings ein Triphenylmethyl-substituiertes Derivat **11**^[9] erhalten, da in **10** eine reaktive Position des Azulen-Grundgerüsts für den Angriff von Elektrophilen frei bleibt. Dehydrierung^[10] von **11** durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Trityltetrafluoroborat und Diethylether lieferte **3b** als schwarze Nadeln ($F_p = 200^\circ\text{C}$ (Zers.))^[11]. Tabelle 1 enthält physikalische Daten von **3b**, **10** und **11**.

[*] Dr. Y. Sugihara, Prof. Dr. I. Murata, J. Saito
Department of Chemistry, Faculty of Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur mit einem Zuschuß für wissenschaftliche Forschung auf Prioritätsgebieten (Nr. 02230103) gefördert.



Schema 1. Synthese von **3b**. Reaktionsbedingungen: a) LDCHA (1.3 Äquiv.), Ether, Eiskühlung, 40 min, dann PhSSPh (1.3 Äquiv.), Ether, Eiskühlung → Raumtemperatur, 10 min, 66%. b) LDA (1.2 Äquiv.), Ether, Eiskühlung → Raumtemperatur, 10 min, dann $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_4^{\ominus}$ (1.1 Äquiv.), -78°C , 1 h, 54%. c) MCPBA (1.34 Äquiv.), CH_2Cl_2 , -78°C , 71%. d) Auf $54-65^{\circ}\text{C}$ erhitzt, entgastes Benzol, 3 h, 82%. e) $\text{Ph}_3\text{C}^{\oplus}\text{BF}_4^{\ominus}$ (0.99 Äquiv.), CH_2Cl_2 , $-90 \rightarrow -78^{\circ}\text{C}$, 1.5 h, 56%. f) $\text{Ph}_3\text{C}^{\oplus}\text{BF}_4^{\ominus}$ (1.0 Äquiv.), CH_2Cl_2 , 0°C → Raumtemperatur, 15 min, dann Ether, 21%.

Das UV/VIS-Spektrum von **3b** in Benzol zeigt eine Absorption im langwelligen Bereich bis 750 nm. Wird statt Benzol Acetonitril als Lösungsmittel verwendet, werden mäßige hypsochrome Verschiebungen von 2–6 nm für sämtliche Maxima über 300 nm beobachtet. Die chemischen Verschiebungen und $^1\text{H-NMR}$ -Kopplungskonstanten der Skelett-Wasserstoffatome (Abb. 1) deuten auf einige interessante Ei-

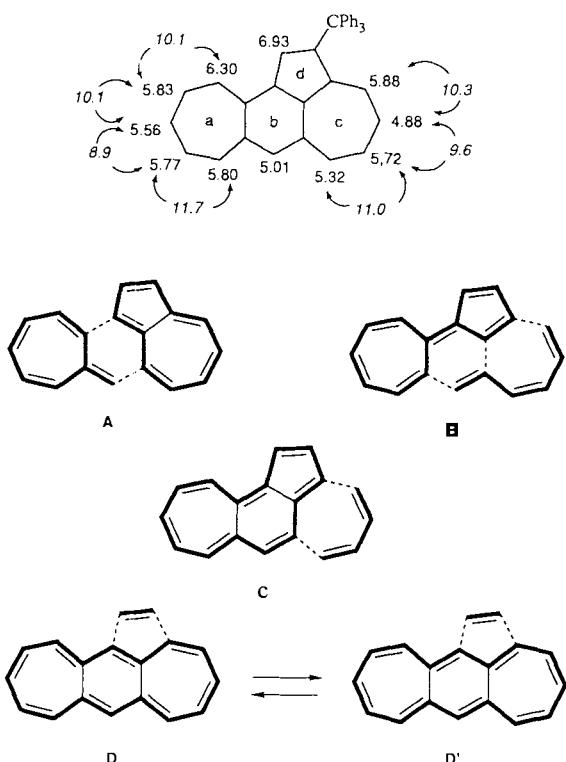


Abb. 1. Oben: $^1\text{H-NMR}$ -Daten (500 MHz, CDCl_3 , TMS) von **3b**: Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und vicinale Kopplungskonstanten [Hz] (kursiv gedruckt). Unten: Mögliche Bindungsstrukturen von **3b**.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen **10**, **11** und **3b**.

10: blaues Öl, für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ berechnete Masse 230.1096, gefunden 230.1089; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 8.30$ (d, $J = 9.5$ Hz, 1 H; H-3), 7.84 (d, $J = 3.8$ Hz, 1 H; H-1), 7.53 (dd, $J = 9.9$, 9.7 Hz, 1 H; H-4), 7.47 (d, $J = 3.8$ Hz, 1 H; H-2), 7.04 (dd, $J = 9.7$, 9.5 Hz, 1 H; H-5), 6.97 (d, $J = 9.9$ Hz, 1 H; H-6), 6.74 (t-artig, 2 H; H-9, 10), 6.40 (br. s, 1 H; H-8), 6.27–6.31 (m, 1 H; H-11), 5.41 (dd, $J = 9.0$, 5.9 Hz, 1 H; H-12), 4.30 (d, $J = 21.8$ Hz, 1 H; H-7), 4.08 (d, $J = 21.8$ Hz, 1 H; H-7'), 3.11 (d, $J = 5.9$ Hz, 1 H; H-12a).

11: Blaue, säulenförmige Kristalle, $\text{Fp} = 210^{\circ}\text{C}$ (Zers.); MS: m/z 472 (M^{\oplus} , 12%), 395 (M^{\oplus} – Ph, 17), 229 (M^{\oplus} – CPh_3 , 4); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.63$ (d, $J = 9.9$ Hz, 1 H; H-3), 7.58 (s, 1 H; H-1), 7.35 (t, $J = 9.9$ Hz, 1 H; H-5), 7.14–7.26 (m, 15 H; Trityl), 6.88 (d, $J = 9.9$ Hz, 1 H; H-6), 6.66–6.74 (m, 2 H; H-9, 10), 6.58 (t, $J = 9.9$ Hz, 1 H; H-4), 6.37 (d-artig, $J = 4.2$ Hz, 1 H; H-8), 6.23 (dd, $J = 9.0$, 4.8 Hz, 1 H; H-11), 5.37 (dd, $J = 9.0$, 5.9 Hz, 1 H; H-12), 4.29 (d, $J = 21.8$ Hz, 1 H; H-7), 4.04 (d, $J = 21.8$ Hz, 1 H; H-7'), 3.01 (d, $J = 5.9$ Hz, 1 H; H-12a).

3b: Schwarze Kristalle, $\text{Fp} = 200^{\circ}\text{C}$ (Zers.); für $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ berechnete Masse 470.2036, gefunden 470.2043; UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 268 (4.04), 307 (4.44), 391 (3.89), 412 (3.91), 437 (3.97), 474 (sh. 3.20), 518 (sh. 3.17), 616 (sh. 3.37), 668 (3.63); $^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 1; $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 130.9$, 127.3, 125.8 (Phenyl), 142.6 (C-3), 140.6 (C-5), 137.9 (C-8), 136.4 (C-11), 134.7 (C-9), 130.2 (C-10), 129.4 (C-6), 128.2 (C-12), 123.9 (C-1), 122.0 (C-4), 121.1 (C-7).

genschaften hin: In Bezug auf die chemischen Verschiebungen ($\delta = 5.56-6.30$) und die Kopplungskonstanten ($J_{\text{vic}} = 8.9-11.7$ Hz) des a-Rings ähneln diese NMR-Parameter denen des 8-Phenyl-[¹²] und 8,8-Diphenylheptafulvens [¹²]. Die chemische Verschiebung der Wasserstoffatome, die an die Ringe c und d gebunden sind, welche formal ein Azulenchromophor bilden, liegt allerdings erheblich höher als die des Azulens selbst. Dies bedeutet, daß die Bindungsstruktur von **3b** nicht einfach als eine Azulen/Heptafulven-Kombination (Modell A) betrachtet werden kann. Andere mögliche Beschreibungen sind ein Sesquifulvalen/Hexatrien-(Modell B) und ein Cyclohept[e]inden/Butadien-System (Modell C). Da die Resonanzen der Wasserstoffatome des Siebenrings des Sesquifulvalens ($\delta = 6.2-7.05$) [^{13a}] und des 4-Phenylcyclohept[e]inden-2,3-dicarbonitrils ($\delta = 7.85-9.5$) [^{13b}] bei wesentlich tieferem Feld als die der Wasserstoffatome des a-Rings liegen, sind diese Modelle für die Beschreibung der Struktur von **3b** allerdings ebenfalls nicht geeignet. Die wahrscheinlichste Möglichkeit wäre ein Bindungsverschiebungsgleichgewicht zwischen zwei Kekulé-Strukturen des bisher unbekannten Dicyclohepta[a,d]benzols [¹⁴], von dem zu erwarten ist, daß es aufgrund der peripheren 16π Elektronen einen paramagnetischen Ringstrom aufweist; das π -Elektronensystem würde dabei durch eine externe Doppelbindung (Modell **D** ↔ **D'**) gestört [¹⁵].

Die Redoxeigenschaften von **3b**, die cyclovoltammetrisch [¹⁶] untersucht wurden, sind durch zwei Oxidationsstufen bei 0.43 und 1.10 V sowie eine Reduktionsstufe bei -1.18 V charakterisiert. Wie das hohe Hückel-HOMO-Niveau (0.1778β) erwarten läßt, liegt das erste Oxidationspotential von **3b** nahe an dem von **1** ($E^{\text{ox}} = 0.39$ V; HOMO = 0.1055β) [²]. Außerdem ist das Reduktionspotential von **3b** deutlich positiver als das von **2b** ($E^{\text{red}} = -1.27$ V), was darauf schließen läßt, daß der Kohlenwasserstoff **3b** ziemlich amphoter ist ($E^{\text{sum}} = 1.61$ V) [¹⁷]. Da die elektronische Störung durch den Triphenylmethylsubstituenten in **3b** vermutlich gering ist, dürften die physikalischen Eigenschaften der unbekannten Stammverbindung **3a** denen von **3b** ähneln [¹⁸].

Eingegangen am 5. April 1991 [Z 4552]

- [1] R. Záhradník, J. Michl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 30 (1965) 520–536; B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3418–3423.
- [2] Y. Sugihara, H. Yamamoto, K. Mizoue, I. Murata, *Angew. Chem. 99 (1987) 1283–1285; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26 (1987) 1247–1249.*

- [3] Y. Sugihara, H. Fujita, I. Murata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1130–1131.
[4] Y. Aoki, A. Immura, I. Murata, *Tetrahedron* 46 (1990) 6659–6672.
[5] K. Hafner, H. Welches, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 606 (1957) 90–99. Wir danken Prof. K. Hafner für Azulen.
[6] Ähnliches Verfahren siehe: M. Müller, S. Braun, K. Hafner, *Angew. Chem.* 92 (1980) 633–635; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 621–623.
[7] H. Prinzbach, H. Bingmann, D. Hunkler, *Tetrahedron Lett.* 1978, 649–652; H. Prinzbach, H. Bingmann, A. Beck, D. Hunkler, E. Sauter, E. Hädicke, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1697–1722; H. Prinzbach, L. Knothe, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 25–37.
[8] Normalerweise ist die Hydridabspaltung von einem tertiären Zentrum wie in **10** unter den üblichen Bedingungen eine ungünstige Reaktion; deswegen muß das zu eliminierende Wasserstoffatom thermisch oder photochemisch entfernt werden. Bei den Versuchen, **10** ein Wasserstoffatom zu entziehen, entstand im vorliegenden Fall ein teeres Material.
[9] K. Hafner, A. Stephan, C. Bernhard, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 650 (1961) 42–62.
[10] Die Dehydrierung von **10** → **3a** wurde unter Verwendung von *p*-Chloranil und 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon untersucht. Das dabei entstandene grünliche, instabile Produkt zeigt ein ähnliches UV/VIS-Spektrum wie **3b**; wegen der geringen Ausbeute konnte die Struktur jedoch nicht aufgeklärt werden.
[11] Alle neuen Verbindungen wurden durch spektroskopische Daten und zufriedenstellende Elementaranalysen vollständig charakterisiert.
[12] K. Komatsu, M. Fujimori, K. Okamoto, *Tetrahedron* 33 (1977) 2791–2797; K. Komatsu, persönliche Mitteilung.
[13] a) W. K. Schenk, R. Kyburz, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1099–1119; b) H. Prinzbach, H.-W. Schneider, *Angew. Chem.* 85 (1973) 1112–1114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 1007–1009.
[14] Theoretische Untersuchungen siehe: R. Zahradník, J. Michl, J. Kopecký, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 31 (1966) 640–648; *ibid.* 29 (1964) 1932–1944; R. Zahradník, J. Michl, *ibid.* 30 (1965) 3550–3559; T. Nakajima, *Pure Appl. Chem.* 28 (1971) 219–238; A. Toyota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 1152–1156; Z. Zhou, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7371–7379. Versuchte Synthese siehe: J. Beeby, P. J. Garratt, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 3051–3052.
[15] HMO- π -Bindungsordnungen p für **3a**: $p_{1,2} = 0.6957$, $p_{2,2a} = 0.5681$, $p_{2a,3} = 0.5236$, $p_{3,4} = 0.7236$, $p_{4,5} = 0.5589$, $p_{5,6} = 0.7362$, $p_{6,6a} = 0.4941$, $p_{6a,7} = 0.6033$, $p_{7,7a} = 0.5974$, $p_{7a,8} = 0.5346$, $p_{8,9} = 0.6960$, $p_{9,10} = 0.6059$, $p_{10,11} = 0.6617$, $p_{11,12} = 0.6344$, $p_{12,12a} = 0.6118$, $p_{12a,12b} = 0.4737$, $p_{1,12b} = 0.5623$, $p_{2a,2b} = 0.4839$, $p_{2b,12b} = 0.5379$, $p_{2b,6a} = 0.5096$, $p_{7a,12a} = 0.4709$.
[16] Bei Raumtemperatur gegen eine gesättigte Kalomelelektrode in CH_3CN mit $0.1 \text{ M } \text{Bu}_4\text{NClO}_4$ als Leitelektrolyt gemessen, Pt-Arbeitselektrode, $n = 200 \text{ mVs}^{-1}$. Die Abstände zwischen den Peaks betrugen 50, 100 und 60 mV für die erste und zweite Oxidations- bzw. erste Reduktionsstufe.
[17] Amphoter Kohlenwasserstoffe siehe: K. Nakasuiji, K. Yoshida, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1432–1433; *ibid.* 105 (1983) 5136–5137; *Chem. Lett.* 1982, 969–970; S. Sasaki, K.-U. Klabunde, I. Murata, J. Toyoda, K. Nakasuiji, *Angew. Chem. Int. Ed.* 30 (1991) 172–173.
[18] Versuche, **3b** durch Protonierung und Eliminierung des Triphenylmethylrests in **3a** umzuwandeln, waren erfolglos.

Alkan-Kaskadenpolymere mit einer Micellen-Topologie: Micellansäure-Derivate**

Von George R. Newkome*, Charles N. Moorefield,
Gregory R. Baker, Andrew L. Johnson und Rajani K. Behera

Die Synthese hochmolekularer, stark verzweigter, multifunktioneller Moleküle mit einer vorbestimmten dreidimensionalen Morphologie findet zunehmend Interesse^[1]. Bei der Entwicklung von Strategien zur Herstellung solcher Kaska-

[*] Prof. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera
Center for Molecular Design and Recognition
Department of Chemistry
University of South Florida
Tampa, FL 33620 (USA)

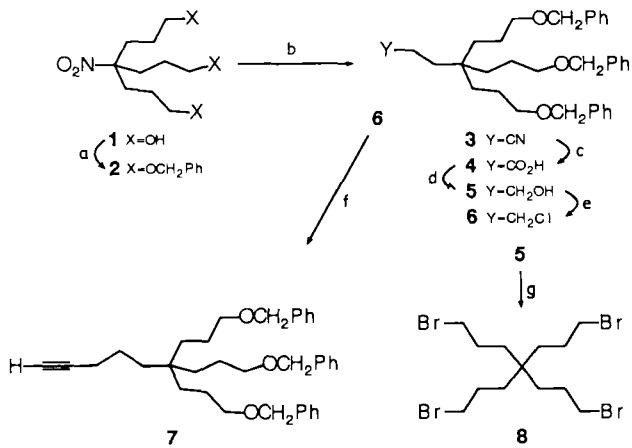
[**] Chemistry of Micelles, 11. Mitteilung. Die Ergebnisse wurden erstmals vorgetragen (von G. R. N.) auf einem Symposium über „Self-Assembling Structures“ beim 199sten Treffen der American Chemical Society in Boston, MA, USA, April 1990 (Abstracts ORGN 317). Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet durch die American Chemical Society, und von der National Science Foundation gefördert. – 10. Mitteilung: C. D. Weis, G. R. Newkome, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 5801.

denpolymere müssen mehrere Faktoren beachtet werden, darunter der Initiatorkern, die Synthesebausteine (oder Repe-tiereinheiten), Abstandshalter (oder Spacer), Verzweigungscentren, dichtestmögliche Packungen und Porosität. Die Auswahl der Synthesebausteine wird durch die Art der gewünschten Verzweigung (z. B. Kohlenstoffatom oder Heteroatom) und durch die Strategie bestimmt, durch welche eine Schicht (oder Lage) nach der anderen synthetisiert wird. Bisher dienten als Verzweigungscentren oder als Ankuppelpunkte weiterer Bausteine vor allem Heteroatome. Hier berichten wir über das erste Beispiel eines reinen Alkan-Kaskadenpolymers, eines derivatisierten „Micellans“, welches die charakteristischen Merkmale einer globulären Mische aufweist.

Aufgrund unseres Interesses^[2] an Design und Anwendung von Kaskadenpolymeren synthetisierten wir solche mit quartären C-Atomen als Verzweigungscentren sowie einer maximalen Anzahl terminaler funktioneller Gruppen, wobei die wichtigsten Verknüpfungen Amidbindungen waren. In einer multiplikativen Reaktionsfolge wurden ein Trialkylmethantricarboxylat^[3] und 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol (Tris(hydroxymethyl)aminomethan, „Tris“) als Bausteine eingesetzt. Die Reaktionsträgheit der Neopentyl-C-Atome bei nucleophilen Substitutionen erforderte den Einbau von Spacereinheiten. Die hierfür erforderlichen zusätzlichen Reaktionsschritte konnten durch den Einsatz von „Bishomo-Tris“^[4] umgegangen werden. Später stellten wir fest, daß im allgemeinen drei Kohlenstoffatome benötigt werden, um die Distanz zu gewährleisten, die notwendig ist, um die Reaktionsverzögerung, welche durch ein benachbartes quartäres Zentrum verursacht wird, zu begrenzen. Deshalb wurden $\text{C}[(\text{CH}_2)_3\text{Br}]_4$ und $\text{XC}[(\text{CH}_2)_3\text{Y}]_3$ als idealer Alkyl-Initiatorkern^[5] bzw. als Bausteine für den iterativen Aufbau eines Kaskadenpolymers gewählt.

Da das Nitrotriol **1**^[6] als Schlüsselkomponente zur Darstellung von Bishomo-Tris^[4] diente, wurde es als Ausgangsverbindung für die Darstellung der gewünschten Initiatorkerne und Bausteine gewählt. Die Addition eines tertiären Radikals an ein elektronenarmes Alken wie Acrylnitril oder Methylacrylat nach einer wenig benutzten Reaktionsvorschrift^[7] liefert die um drei Kohlenstoffatome homologisierte^[8] quartäre Verbindung. Obwohl die Ausbeuten dieser Reaktion nicht besonders gut sind (30–65%), ließ sich eine Reihe von tetra-bishomologisierten Analoga von Pentaerythrhol sehr leicht herstellen.

Aus dem Triol **1** (Schema 1) wurde mit Benzylchlorid der Triether **2** (78%) erhalten^[9], der zum Nitril **3** (61%) cyan-



Schema 1. a) PhCH_2Cl , Me_2SO , KOH ; b) Acrylnitril, $n\text{Bu}_3\text{SnH}$, Azobisisobutyronitril, PhCH_3 , 110°C ; c) KOH , $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 , Δ ; d) $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, THF , Δ ; e) SOCl_2 , CH_2Cl_2 , Pyridin; f) $\text{HC}\equiv\text{CLi} \cdot \text{en}$, Me_2SO , 40°C ; g) HBr , H_2SO_4 , 100°C .