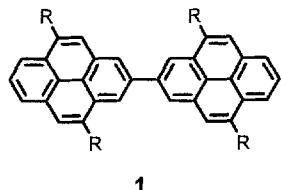


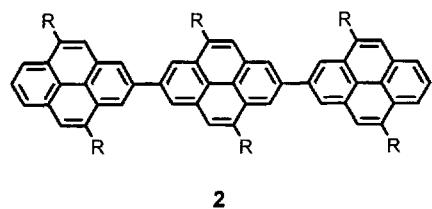
2,2'-Bipyrenyl und *para*-Terpyrenyl – ein neuer Typ elektronisch entkoppelter Oligoarylene

Martin Kreyenschmidt, Martin Baumgarten, Nikolay Tyutyulkov und Klaus Müllen*

Biphenyle und Oligophenylene haben unter präparativen^[1], stereochemischen^[2] und physikalischen Aspekten^[3] große Beachtung gefunden. Bezeichnend für Biphenyl^[4], aber auch für verwandte Biaryle^[4–7] ist, daß die Grenzorbitale große Atomorbitalkoeffizienten an den Brückenkopfzentren aufweisen. Dies bewirkt eine ausgeprägte elektronische Wechselwirkung über die formale Einfachbindung, aber auch eine Abnahme dieser Wechselwirkung bei zunehmender Verdrillung. Eine prinzipiell neue stereoelektronische Situation wird hingegen zustande kommen, wenn die Molekülorbitalkoeffizienten der Brückenkopfzentren nahe bei Null liegen und somit in erster Näherung eine elektronische Entkopplung der Ringe erreicht wird. Dieser Forderung werden die 2,2'-Bipyrenyle **1** und die analogen *para*-Terpyrenyle **2** gerecht.



1

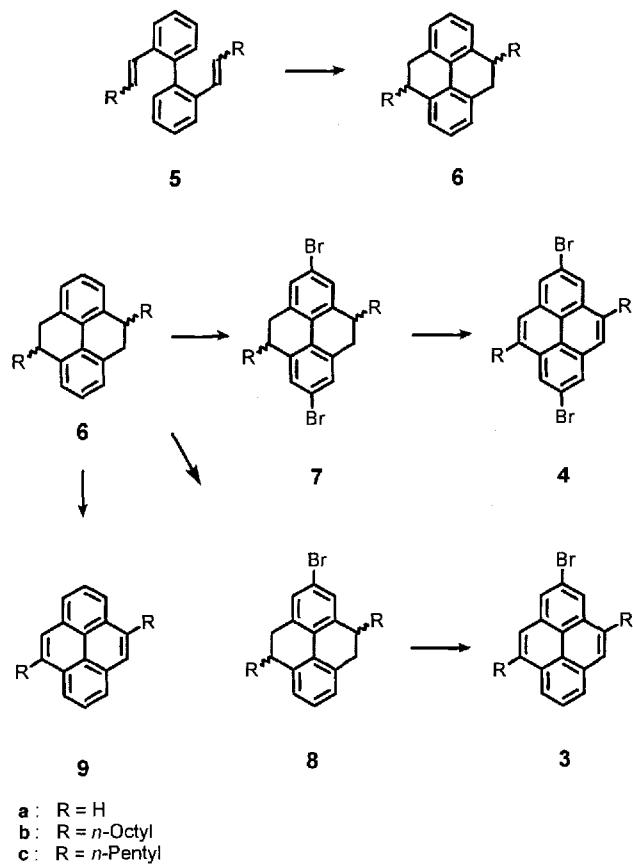


2

- a : R = H
- b : R = n-Octyl
- c : R = n-Pentyl

jedoch sind solche Halogenverbindungen nicht durch einfache Substitution am Pyren darstellbar. Ein weiteres Erschweren bei der angestrebten Synthese von **1** und **2** über **3** bzw. **4** ist die erwartete geringe Löslichkeit der ausgedehnten benzoiden Systeme, welche den Einbau von Alkylketten wie in **3b, c** bzw. **4b, c** notwendig macht, die die Löslichkeit steigern.

Die gut löslichen Pyrenderivate **3b, c** und **4b, c** wurde über den in Schema 1 skizzierten Weg synthetisiert.



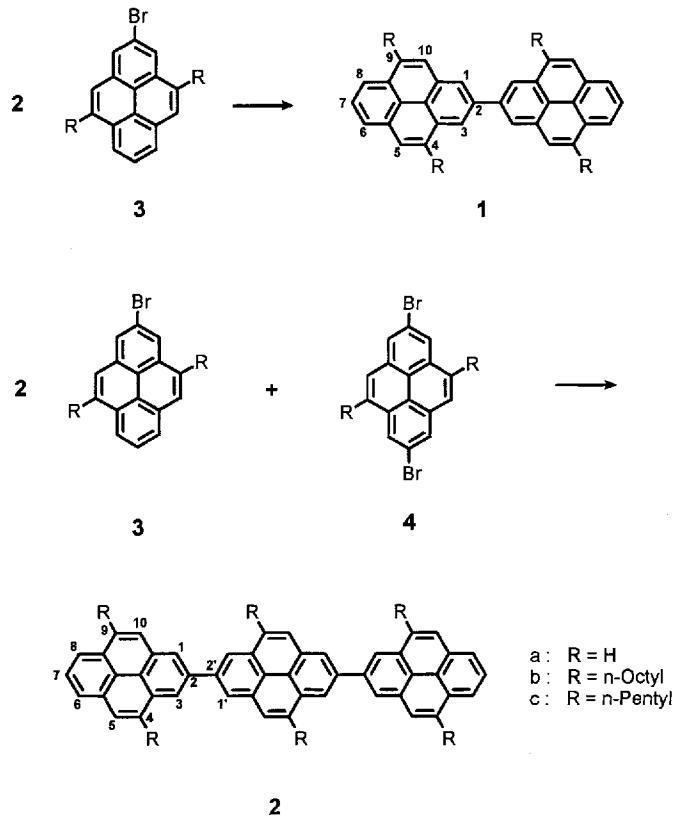
Schema 1.

2,2'-(Bis-1-dec-1-enyl)biphenyl **5b** wird entweder aus *n*-Nonal und 2,2'-Bis(triphenylphosphoniomethyl)biphenyldibromid^[8] (EtOH, EtONa, 70 °C, 4 h, 70 %) oder aus Diphenaldehyd^[9] und Nonyltriphenylphosphoniumbromid (THF, *n*BuLi, -60 °C, 52 %) durch Wittig-Reaktion hergestellt. Die photochemische Cyclisierung von **5b**, das als *cis-trans*-Isomerengemisch vorliegt, bei 254 nm mit einer 80-Watt-Hg-Niederdrucklampe in Hexan führt nach chromatographischer Reinigung in 80 % Ausbeute zu 4,9-Di-*n*-octyl-4,5,9,10-tetrahydropyren **6b**^[10]. Durch eine neue Methode der katalytischen Bromierung mit 5 % Pd oder Pt auf Aktivkohle, jeweils zwei Äquivalenten Br₂ in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von 12 h wird **6b** in 90 % Ausbeute zu 2,7-Dibrom-4,9-di-*n*-octyl-4,5,9,10-tetrahydropyren **7b** umgesetzt. Nach Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in den Benzylpositionen wird **7b** durch Zugabe von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen in CCl₄ in 60 % Ausbeute (nach Säulenfiltration und zweifacher Umkristallisation aus Benzol) zu **4b** aromatisiert. Die Di-*n*-pentyl-Verbindung **4c** sowie die 2-Bromderivate **3b, c** werden jeweils in analoger Weise dargestellt. Die Modellverbindung 4,9-Di-*n*-octylpyren **9b** fällt bei der Aromatisierung von **6b** in 82 % Ausbeute an.

* Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. M. Kreyenschmidt, Dr. M. Baumgarten
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55128 Mainz
Telefax: Int. + 6131/379-350

Prof. Dr. N. Tyutyulkov
Faculty of Chemistry
University of Sofia (Bulgarien)

Das Bipyrenyl **1b** wurde nach Yamamoto durch Kupplung von **3b** mit $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) in 95 % Ausbeute dargestellt (Schema 2)^[11]. Das *para*-Terpyrenyl **2b** konnte analog durch Umsetzung von zwei Äquivalenten der Substanz **3b** und einem Äquivalent **4b** (53 %) synthetisiert werden. Gereinigt wurden **1b** und **2b** durch Volumenausschlußchromatographie.



Schema 2.

Die Unterbrechung der Konjugation durch Verbrückung an Positionen mit nahe bei Null liegenden Atomorbitalkoeffizienten in **1** und **2** zeigt sich bereits in den Elektronenabsorptionspektren, denn die λ_{max} -Werte der Verbindungen **1b** und **2b** sowie der monomeren Modellverbindung **9b** sind nur um wenige Wellenlängen (0–9 nm, Tabelle 1) gegeneinander verschoben. Damit unterscheiden sich die Oligopyrenyle signifikant von Oligoarylenen mit ähnlicher sterischer Anordnung (Biphenyl;

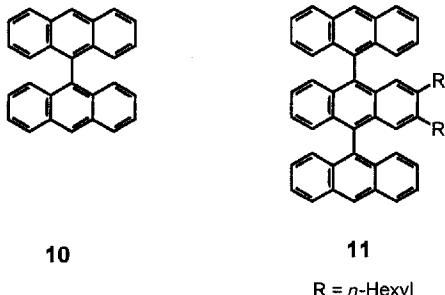
Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **1b**, **2b** und **9b**.

1b: MS (FD, 8 kV) m/z 850.5 [M^+]; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30 °C): δ = 8.77–8.6 (d, $^4J(\text{H},\text{H})$ = 1.3 Hz, 4H; H1, H3), 8.34–8.16 (2 d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 7.85 Hz, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 7.45 Hz, 4H; H6, H8), 8.05–7.98 (2 s, 4H; H5, H10), 8.02 (t, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 7.7 Hz, 2H; H7), 3.41 (dt, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 7.75 Hz, 8H; CH_2), 1.94–2.05 (m, 8H; CH_2), 1.55–1.61 (m, 8H; CH_2), 1.25–1.47 (m, 32H; CH_3), 0.83–0.9 (m, 12H; CH_3); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (\AA) = 350 nm (100957), 333 nm (48615), 294 nm (112920), 251 nm (28850).

2b: MS (FS, 8 kV) m/z 1274.5 [M^{++}]; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30 °C): δ = 8.64–8.83 (4 d, $^4J(\text{H},\text{H})$ = 1.4 Hz, 8 H; H1,1', H3,3'), 8.18–8.37 (4 d, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 7.45 Hz bzw. 7.95 Hz, 4 H; H6, H8), 8.15, 8.08, 8.00 (3 s, 6 H; H5,5', H10), 8.05 (t, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 7.7 Hz, 2(H; H7), 3.34–3.49 (m, 12 H; CH_2), 1.94–2.15 (m, 12 H; CH_2), 1.29–1.65 (m, 60 H; CH_2), 0.87–1.01 (m, 18 H; CH_3); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) = 353 nm (86075), 333 nm (64630), 301 nm (77370), 247 nm (40621).

9b: UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 344 \text{ nm}$.

λ_{\max} = 249 nm und *para*-Terphenyl: λ_{\max} = 279 nm) und ähneln dem 9,9'-Bianthryl **10** sowie höheren Oligo-9,10-anthrylenen, in denen eine Konjugationsbarriere durch Orthogonalstellung der Untereinheiten bewirkt wird (**10**: λ_{\max} = 391 nm; 2',3'-Dihexyl-9,10-trisanthrylen **11**: λ_{\max} = 403 nm^[12]).



Um die „elektronische Entkopplung“ auch für die geladenen Zustände zu überprüfen, wurden die Verbindungen **1b** und **2b** chemisch (Kalium/THF) und elektrochemisch (Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat/THF) reduziert und dann ESR-spektroskopisch sowie cyclovoltammetrisch charakterisiert. Bei den cyclovoltammetrischen Untersuchungen zeigte sich tatsächlich, daß die Erstdreduktionspotentiale E_1 nahezu unabhängig von der Zahl der Pyreneinheiten sind (**1b**: $E_1 = -2.24$ eV, **2b**: $E_1 = -2.27$ eV). Darüber hinaus führt die Beladung jeder Pyrenuntereinheit mit einem Elektron nur zu geringen Coulomb-Abstößungen, was aus den Potentialdifferenzen für die Dianionbildung in **1b** ($E_1 - E_2 = 0.16$ eV) und die Trianionbildung in **2b** ($E_2 - E_3 = 0.07$ eV) ableitbar ist. Auch die Erstdreduktionspotentiale des 9,9'-Bianthryls **10** ($E_1 = -2.15$ eV) und des entsprechenden Trisanthrylens **11** ($E_1 = -2.16$ eV) unterscheiden sich kaum^[13]. Im Falle der Oligo(*para*-phenylene) nehmen hingegen wegen der ausgeprägten Interring-Wechselwirkung die Erstdreduktionspotentiale mit wachsender Zahl der Phenylengruppen ab^[14-15]; bei weiterer Beladung tritt eine signifikante Coulomb-Wechselwirkung auf.

Bemerkenswerterweise führt die Bildung des Dianions **1b**²⁻ nicht zu einem diamagnetischen Zustand wie in den Dianionen von Biphenyl, 1,1'-Binaphthyl und 3,3'-Biperylenyl^[16], sondern zu einem Diradikal, das in gefrorener Lösung ($T = 130\text{ K}$) eine typische axialsymmetrische Nullfeldaufspaltung von $D = 7.90\text{ mT} = 73.78 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ aufweist.

Für **2b**²⁻ wird mit $D = 7.83 \text{ mT} = 73.24 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ eine fast gleichgroße Nullfeldaufspaltung wie für **1b**²⁻ gemessen. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den einfachen beladenen Pyreneinheiten im Dianion von **2b** ist daher so schwach, daß die benachbarten und nicht die beiden endständigen Pyreneinheiten beladen werden (Abb. 1). Die weitere Reduktion führt schließlich zum Trianion mit Quartettzustand, **2b**³⁻, in dem die Null-

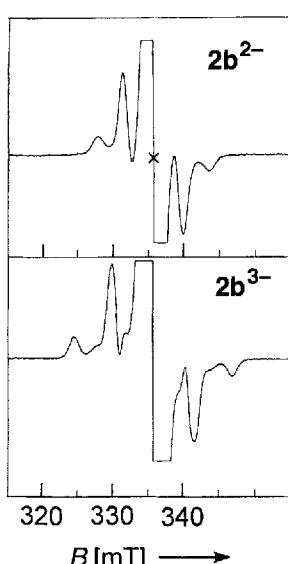


Abb. 1. ESR-Spektren für die Bi- und Triradikale $2\mathbf{b}^{2-}$ bzw. $2\mathbf{b}^{3-}$ (THF/K; $T = 150$ K). Das zentrale Signal (\times) im ersten Fall stammt von Beiträgen des Monoradikals.

feldkopplung $D(S = 3/2) = 5.53 \text{ mT} = 51.68 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Charakteristisch für die höhere Spinnmultiplizität sind ebenfalls die Signale der verbotenen $\Delta m_s = 2$ -Übergänge, die jedoch wesentlich weniger intensiv sind. Somit lassen sich die Oligopyrenyle durch Beladung in Oligoradikale überführen, allerdings ist die Dipolwechselwirkung zwischen den Pyreneinheiten nur etwa halb so groß wie zwischen den Anthraceneinheiten im Bi- und Trisanthrylen **10** bzw. **11** mit $D(S = 1) = 15 \text{ mT}$ und $D(S = 3/2) = 11.2 \text{ mT}$ ^[13].

Für die Di- (**1b**²⁻) und Triradikale (**2b**³⁻) bleibt zu klären, ob eine ferromagnetische oder antiferromagnetische Austauschwechselwirkung vorliegt. Da die halbbesetzten HOMOs in den Anionen auf nicht überlappenden Sätzen von Atomorbitalen lokalisiert sind, so daß die direkte Austauschwechselwirkung J_{dir} als Teil der effektiven Austauschwechselwirkung in erster Näherung verschwindet, kann die Spinnmultiplizität des Grundzustandes im Dianion von **1b**²⁻ nicht direkt nach der Hundschen Regel bestimmt werden. Bei der indirekten Austauschwechselwirkung J_{ind} läßt sich unter Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung^[17-18] eine antiferromagnetische Wechselwirkung, mit einer Singulett-Triplett-Energiedifferenz von $E_T - E_S = 0.032 \text{ eV}$ ermitteln. Auch für das Polyanionradikal des entsprechenden Polymers berechnet sich^[19], daß $J_{\text{ind}} (= -0.01 \text{ eV})$ den dominanten Beitrag zur effektiven antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung liefert.

Zum experimentellen Nachweis der Natur der Wechselwirkung in den Mono-, Di- und Triradikalen **1b**²⁻, **2b**³⁻ bzw. **2b**³⁻ wurde daher die Temperaturabhängigkeit der Intensität der ESR-Signale von 4–100 K verfolgt. Es läßt sich eine antiferromagnetische Kopplung für die intramolekulare Wechselwirkung zwischen den beladenen Pyrenuntereinheiten nachweisen, da bei 4.5 K nur Monoradikalbeiträge detektiert und Komponenten der Nullfeldaufspaltungen für die Di- und Triradikale erst nach weiterer thermischer Anregung ab 20 bzw. 40 K sichtbar werden.

Die Verknüpfung von Pyreneinheiten in den 2- bzw. 2- und 7-Positionen führt zu einer elektronischen Entkopplung und bietet die Möglichkeit zur Oligoradikalbildung, ermöglicht jedoch, anders als in *meta*-Phenylen-verknüpften Oligo- und Polyradikalen^[20], keine ferromagnetische Wechselwirkung. Die Titelverbindungen **1**, **2** und **9** regen in vielfältiger Weise zu fortführenden Studien an: Im physikalischen Bereich wird man weitere Kriterien für die elektronische Entkopplung der Pyreneinheiten in **1** und **2** überprüfen, etwa die Möglichkeit einer lichtinduzierten Ladungstrennung in 1,1'- bzw. 2,2'-Bipyrenyl^[3b]; im präparativen Bereich liegt der Übergang von **1** und **2** zu den analogen Polymeren nahe.

Eingegangen am 9. Mai 1994 [Z 6908]

- [1] a) G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1006; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 977; b) T. Hayashi, K. Hayashizaki, Y. Itoh, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 215; c) P. Kovacic, M. Jones, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 357.
- [2] a) K. Mislow, M. A. W. Glas, H. B. Hopps, E. Simon, G. H. Wahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1710; b) K. E. Wilson, P. E. Pincock, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 889; c) A. I. Meyers, R. J. Himmelsbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 682; d) H. Brunner, J. Goldbrunner, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2005.
- [3] a) N. Mataga, H. Yao, T. Okada, W. Rettig, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3383; b) M. Zander, W. Rettig, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *110*, 602; c) D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, J. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baumham, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1506.
- [4] E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendungen*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
- [5] M. Baumgarten, U. Anton, L. Gherghel, K. Müllen, *Synth. Met.* **1993**, *55*–57, 4801.
- [6] U. Anton, A. Bohnen, K. H. Koch, H. Naarmann, H. J. Räder, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 91.

- [7] a) M. Dietrich, J. Mortensen, J. Heinze, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 508; b) H. Hoshino, K. Kimamura, M. Imamura, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *20*, 193; c) K. Müllen, M. Baumgarten, N. Tyutulyukov, S. Karabunariev, *Synth. Met.* **1991**, *40*, 127.
- [8] D. M. Hall, M. Leslie, F. Turner, *J. Chem. Soc.* **1950**, 711.
- [9] J. Falbe, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952, Bd. E3U, **1983**.
- [10] Da die Stellung der Alkylketten im Tetrahydropyren **6** variiert, entsteht ein Diastereomerengemisch; dieses konnte aber erst nach Derivatisierung zu **7** säulenchromatographisch getrennt werden.
- [11] T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214.
- [12] U. Müller, A. Adam, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 437.
- [13] M. Baumgarten, U. Müller, A. Bohnen, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 448.
- [14] R. H. Young, *J. Appl. Phys.* **1986**, *60*, 272.
- [15] A. Bohnen, W. Heitz, K. Müllen, H. J. Räder, R. Schenk, *Macromol. Chem.* **1991**, *192*, 1679.
- [16] K. H. Koch, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1992**, *124*, 2091.
- [17] P. W. Andersen, *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 350; *ibid.* **1959**, *115*, 2.
- [18] Berechnungen erfolgten mit allen ein- und zweifach angeregten Konfigurationen zwischen den vier höchsten doppelt besetzten, den zwei einfach besetzten und den vier niedrigsten unbesetzten MOs.
- [19] N. Tyutulyukov, F. Dietz, K. Müllen, M. Baumgarten, S. Karabunariev, *Theor. Chim. Acta* **1993**, *86*, 353.
- [20] J. A. Berson, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1571.

Regio- und diastereoselektive Photooxygenierung chiraler 2,5-Cyclohexadien-1-carbonsäuren**

Torsten Linker* und Lothar Fröhlich

Hochfunktionalisierte chirale Cyclohexanolderivate sind zentraler Bestandteil vieler Naturstoffe^[11]. Unter den Möglichkeiten, solche Strukturtypen aufzubauen, sind besonders stereoselektive Reduktionen und Alkylierungen von cyclischen Ketonen^[22], Cycloadditionen^[23] und enzymatische Methoden^[24] hervorzuheben. Bei Untersuchungen zur Synthese von Dihydroxyvitamin D₃ (Calcitriol)^[51] entwickelten wir einen regio- und stereoselективen Zugang zu funktionalisierten Cyclohexanolderivaten, die als Vorläufer für weitere Naturstoffe dienen.

Obwohl die Singuletsauerstoff-En-Reaktion (Schenck-Reaktion)^[61] schon lange bekannt ist und viele Anwendungen sowohl für cyclische^[71] als auch für acyclische^[81] Olefine gefunden wurden, existierten bisher noch keine Beispiele für Umsetzungen chiraler Carbonsäuren. Wir untersuchten deshalb die triplett-sensibilisierte Photooxygenierung der racemischen 2,5-Cyclohexadien-1-carbonsäuren **2a–c**, die sich durch Birch-Reduktion^[9] und nachfolgende Alkylierung von 2-Methylbenzoësäure **1** in guten Ausbeuten synthetisieren lassen (Schema 1).

Überraschend hoch ist sowohl die Regio- als auch zum Teil die Diastereoselektivität, mit der die Hydroperoxyde **3** entstehen (Tabelle 1), da Singuletsauerstoff-En-Reaktionen cyclischer Olefine meist nur mit geringen Selektivitäten verlaufen^[10]. Die Isomere *trans*- und *cis*-**3** lassen sich säulenchromatographisch diastereomerenrein isolieren, wobei die Zuordnung der relativen Konfiguration der Stereozentren durch NOE-Experimente (NOE = Nuclear Overhauser Enhancement) erfolgte. Auch durch chemische Transformationen, die zugleich das Synthese-

[*] Dr. T. Linker, L. Fröhlich
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4606

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. W. Adam, Würzburg, für Unterstützung.