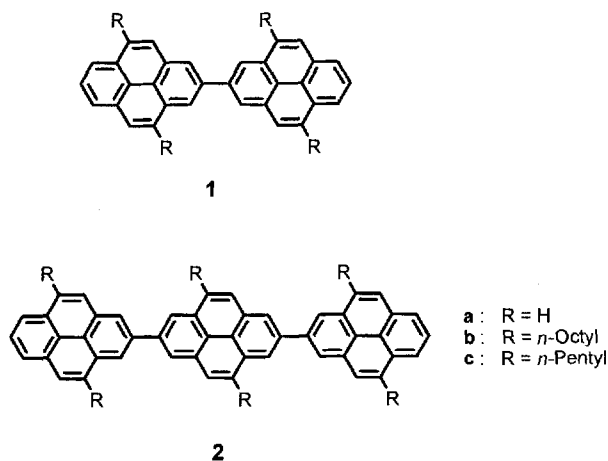


## 2,2'-Bipyrenyl und *para*-Terpyrenyl – ein neuer Typ elektronisch entkoppelter Oligoarylene

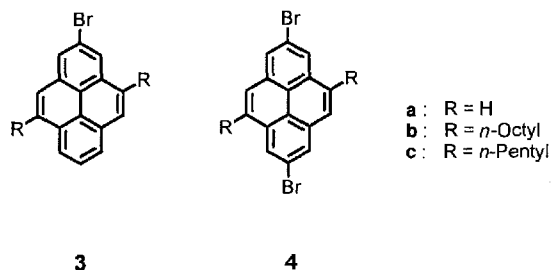
Martin Kreyenschmidt, Martin Baumgarten, Nikolay Tyutyulkov und Klaus Müllen\*

Biphenyle und Oligophenylene haben unter präparativen<sup>[1]</sup>, stereochemischen<sup>[2]</sup> und physikalischen Aspekten<sup>[3]</sup> große Beachtung gefunden. Bezeichnend für Biphenyl<sup>[4]</sup>, aber auch für verwandte Biaryle<sup>[4–7]</sup> 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.



Wir beschreiben nun die Synthese der bisher unbekannten Verbindungen **1** und **2** und beweisen, daß sich die elektronische Wechselwirkung der Pyrenuntereinheiten deutlich von der in anderen Biarylen sowie Oligoarylen unterscheidet. Ein wichtiges Experiment ist dabei die Beladung der Arylkerne mit jeweils einem Elektron, die bei den Titelverbindungen zu Oligoradikalen führt.

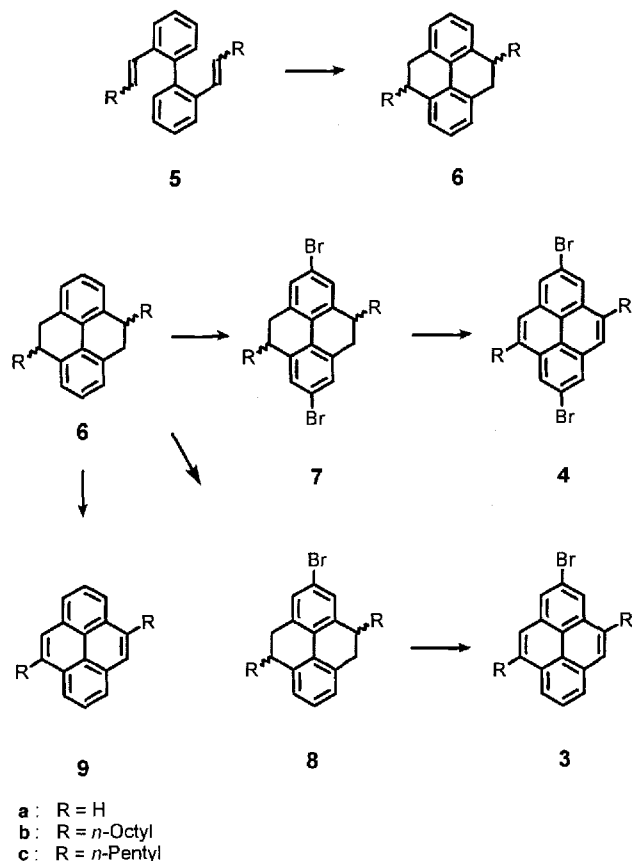
Als Ausgangsverbindungen der Pyren-Pyren-Kupplung kommen die 2-Brompyrene **3** und die 2,7-Dibrompyrene **4** in Frage,



[\*] 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)

jedoch sind solche Halogenverbindungen nicht durch einfache Substitution am Pyren darstellbar. Ein weiteres Erschwernis 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.

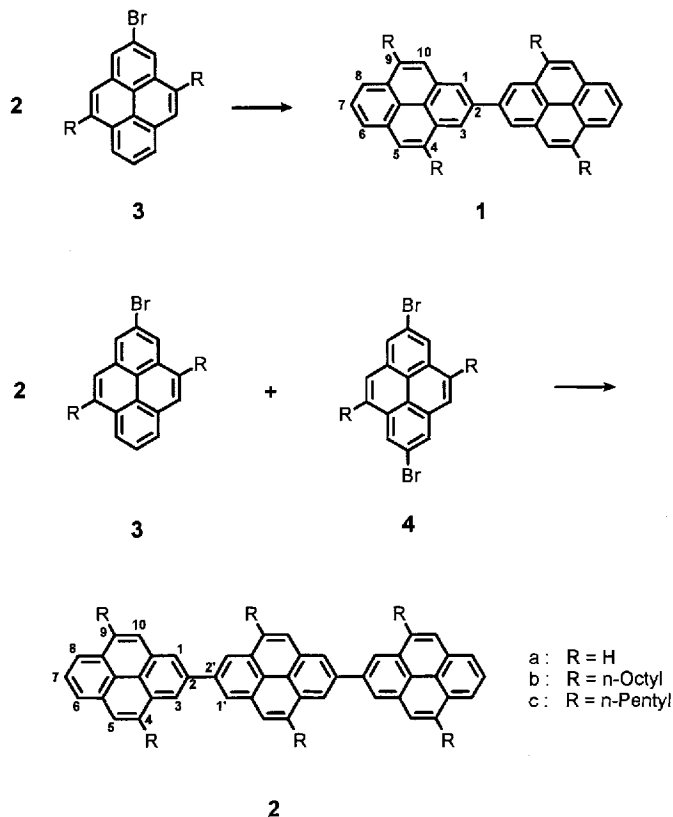
Die gut löslichen Pyrenderivate **3b**, **c** und **4b**, **c** wurde über den in Schema 1 skizzierten Weg synthetisiert.



Schema 1.

2,2'-(Bis-1-dec-1-enyl)biphenyl **5b** wird entweder aus *n*-Nonal und 2,2'-Bis(triphenylphosphoniomethyl)biphenyldibromid<sup>[8]</sup> (EtOH, EtONa, 70 °C, 4 h, 70 %) oder aus Diphenaldehyd<sup>[9]</sup> 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**<sup>[10]</sup>. Durch eine neue Methode der katalytischen Bromierung mit 5 % Pd oder Pt auf Aktivkohle, jeweils zwei Äquivalenten Br<sub>2</sub> 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 CCl<sub>4</sub> 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.

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)<sup>[11]</sup>. 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.



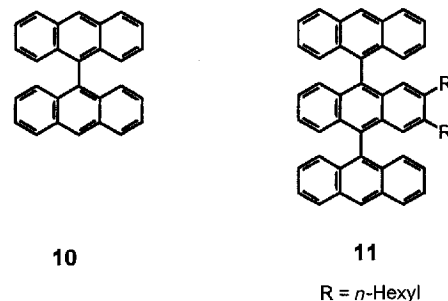
Schema 2.

Die Unterbrechung der Konjugation durch Verbrückung an Positionen mit nahe bei Null liegenden Atomorbitalkoeffizienten in **1** und **2** zeigt sich bereits in den Elektronenabsorptionsspektren, denn die  $\lambda_{\text{max}}$ -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**.

<p><b>1b</b>: MS (FD, 8 kV) <math>m/z</math> 850.5 [<math>M^+</math>]; <math>^1\text{H-NMR}</math> (500 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, 30 °C): <math>\delta</math> = 8.77–8.6 (d, <math>^4J(\text{H,H})</math> = 1.3 Hz, 4H; H1, H3), 8.34–8.16 (2 d, <math>^3J(\text{H,H})</math> = 7.85 Hz, <math>^3J(\text{H,H})</math> = 7.45 Hz, 4H; H6, H8), 8.05–7.98 (2 s, 4H; H5, H10), 8.02 (t, <math>^3J(\text{H,H})</math> = 7.7 Hz, 2H; H7), 3.41 (dt, <math>^3J(\text{H,H})</math> = 7.75 Hz, 8H; <math>\text{CH}_2</math>), 1.94–2.05 (m, 8H; <math>\text{CH}_2</math>), 1.55–1.61 (m, 8H; <math>\text{CH}_2</math>), 1.25–1.47 (m, 32H; <math>\text{CH}_2</math>), 0.83–0.9 (m, 12H; <math>\text{CH}_3</math>); UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\lambda_{\text{max}}</math> (<math>\epsilon</math>) = 350 nm (100 957), 333 nm (48 615), 294 nm (112 920), 251 nm (28 850).</p> <p><b>2b</b>: MS (FS, 8 kV) <math>m/z</math> 1274.5 [<math>M^+</math>]; <math>^1\text{H-NMR}</math> (500 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>, 30 °C): <math>\delta</math> = 8.64–8.83 (4 d, <math>^4J(\text{H,H})</math> = 1.4 Hz, 8H; H1,1', H3,3'), 8.18–8.37 (4 d, <math>^3J(\text{H,H})</math> = 7.45 Hz bzw. 7.95 Hz, 4H; H6, H8), 8.15, 8.08, 8.00 (3 s, 6H; H5,5', H10), 8.05 (t, <math>^3J(\text{H,H})</math> = 7.7 Hz, 2H; H7), 3.34–3.49 (m, 12H; <math>\text{CH}_2</math>), 1.94–2.15 (m, 12H; <math>\text{CH}_2</math>), 1.29–1.65 (m, 60H; <math>\text{CH}_2</math>), 0.87–1.01 (m, 18H; <math>\text{CH}_3</math>); UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\lambda_{\text{max}}</math> (<math>\epsilon</math>) = 353 nm (86 075), 333 nm (64 630), 301 nm (77 370), 247 nm (40 621).</p> <p><b>9b</b>: UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\lambda_{\text{max}}</math> (<math>\epsilon</math>) = 344 nm.</p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

$\lambda_{\text{max}} = 249$  nm und *para*-Terphenyl:  $\lambda_{\text{max}} = 279$  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**:  $\lambda_{\text{max}} = 391$  nm; 2',3'-Dihexyl-9,10-trisanthrylen **11**:  $\lambda_{\text{max}} = 403$  nm<sup>[12]</sup>).



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 Erstreduktionspotentiale  $E_1$  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-Abstoßungen, 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 Erstreduktionspotentiale des 9,9'-Bianthryls **10** ( $E_1 = -2.15$  eV) und des entsprechenden Trisanthrylens **11** ( $E_1 = -2.16$  eV) unterscheiden sich kaum<sup>[13]</sup>. Im Falle der Oligo(*para*-phenylene) nehmen hingegen wegen der ausgeprägten Interring-Wechselwirkung die Erstreduktionspotentiale mit wachsender Zahl der Phenylenringe ab<sup>[14–15]</sup>; bei weiterer Beladung tritt eine signifikante Coulomb-Wechselwirkung auf.

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

Für **2b**<sup>2-</sup> wird mit  $D = 7.83$  mT =  $73.24 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  eine fast gleichgroße Nullfeldaufspaltung wie für **1b**<sup>2-</sup> 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**<sup>3-</sup>, in dem die Null-

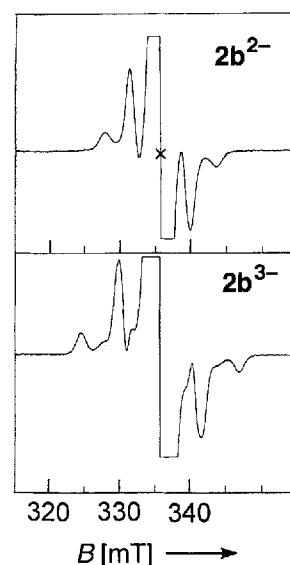


Abb. 1. ESR-Spektren für die Bi- und Triradikale **2b**<sup>2-</sup> bzw. **2b**<sup>3-</sup> (THF/K;  $T = 150$  K). Das zentrale Signal (x) im ersten Fall stammt von Beiträgen des Monoradikals.

feldkopplung  $D(S = 3/2) = 5.53 \text{ mT} = 51.68 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Charakteristisch für die höhere Spinmultiplizität 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  $J_{\text{dir}}$  als Teil der effektiven Austauschwechselwirkung in erster Näherung verschwindet, kann die Spinmultiplizität des Grundzustandes im Dianion von  $1b^{2-}$  nicht direkt nach der Hundschen Regel bestimmt werden. Bei der indirekten Austauschwechselwirkung  $J_{\text{ind}}$  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  $J_{\text{inc}}$  ( $= -0.01 \text{ eV}$ ) den dominanten Beitrag zur effektiven antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung liefert.

Zum experimentellen Nachweis der Natur der Wechselwirkung in den Mono-, Di- und Triradikalen  $1b^{2-}$ ,  $2b^{2-}$  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*-Phylen-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. Hayahi, K. Hayashizaki, Y. Itoh, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 215; c) P. Kovacic, M. Jones, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 357.
- [2] a) K. Mislav, M. A. W. Glas, H. B. Hopps, E. Simon, G. H. Wahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 101, 1710; b) K. E. Wilson, P. E. Pinecock, *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. Baughman, *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. Hoshiro, K. Kimamura, M. Imamura, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 20, 193; c) K. Müllen, M. Baumgarten, N. Tyutyulkov, S. Karabunarliev, *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. F3U, **1983**.
- [10] Da die Stellung der Alkylketten im Tetrahydropyren 6 variiert, entsteht ein Diastereomergemisch; 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. Anderson, *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. Tyutyulkov, F. Dietz, K. Müllen, M. Baumgarten, S. Karabunarliev, *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 [1]. Unter den Möglichkeiten, solche Strukturtypen aufzubauen, sind besonders stereoselektive Reduktionen und Alkylierungen von cyclischen Ketonen [2], Cycloadditionen [3] und enzymatische Methoden [4] hervorzuheben. Bei Untersuchungen zur Synthese von Dihydroxyvitamin D<sub>3</sub> (Calcitriol) [5] entwickelten wir einen regio- und stereoselektiven Zugang zu funktionalisierten Cyclohexanolderivaten, die als Vorläufer für weitere Naturstoffe dienen.

Obwohl die Singulett-Sauerstoff-En-Reaktion (Schenk-Reaktion) [6] schon lange bekannt ist und viele Anwendungen sowohl für cyclische [7] als auch für acyclische [8] 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-Methylbenzoesäure 1 in guten Ausbeuten synthetisieren lassen (Schema 1).

Überraschend hoch ist sowohl die Regio- als auch zum Teil die Diastereoselektivität, mit der die Hydroperoxide 3 entstehen (Tabelle 1), da Singulett-Sauerstoff-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.