

$k_H/k_D = 3.1$  (22 °C) bestimmt. Der von Marshall beschriebene H/D-Austausch mit einem protischen Solvens wurde dagegen festgestellt, allerdings findet er nur in geringem Maße statt: Die Cyclisierung von **1a** in Aceton in Gegenwart von 12 Äquivalenten D<sub>2</sub>O lieferte nur zu 36 % an der erwarteten Position mono- und zu 64 % nichtdeuterierte Produkte. Diese Befunde sind mit einer  $\beta$ -H-Eliminierung in Einklang, die zur Furyl-Hydrido-Spezies **8** führt<sup>[14]</sup>. Wegen der geringen Konzentration von **8** kann nur der langsame H/D-Austausch mit dem in hoher Konzentration vorliegenden D<sub>2</sub>O und nicht der zwischen deuteriertem und nichtdeuteriertem **8** festgestellt werden.

**8** kann durch reduktive Eliminierung das Produkt **2** oder durch Carbopalladierung eines weiteren Moleküls **1** zu **9** und anschließende reduktive Eliminierung das Dimer **3** bilden. Der elektrophile Charakter des Pd<sup>IV</sup>-Atoms in **8** ist vermutlich für die hohe Selektivität der Carbopalladierung an der elektronenreicheren, endständigen Doppelbindung des Cumulens wesentlich<sup>[15]</sup>. Die selektive Bildung der (*E*)-konfigurierten Doppelbindung kann mit der Addition des Pd-Atoms auf der dem Acylrest abgewandten Seite der Doppelbindung erklärt werden.

Die Cyclisierung von Allenylketonen zu Furanen ist also nicht auf Rh<sup>I</sup>- und Ag<sup>I</sup>-Verbindungen als Katalysatoren beschränkt, sondern gelingt unter anderem auch mit Pd-Verbindungen, die diese Reaktion darüber hinaus viel effektiver katalysieren. Weiterhin wurde bei der Umsetzung von terminalen Allenylketonen mit Pd<sup>II</sup>-Katalysatoren ein neuartiger Reaktionsverlauf festgestellt: die Cycloisomerisierung/Dimerisierung zu **3**, das unter milden Bedingungen in präparativ brauchbaren Ausbeuten erhalten wird. Wegen der leichten Zugänglichkeit der Allenylketone öffnet sich über **3** mit seinem dendralenartigen Doppelbindungssystem<sup>[16]</sup> z.B. ein einfacher Weg zu Ausgangsverbindungen für „Dien-transmissive“ Diels-Alder-Reaktionen<sup>[17]</sup>.

### Experimentelles

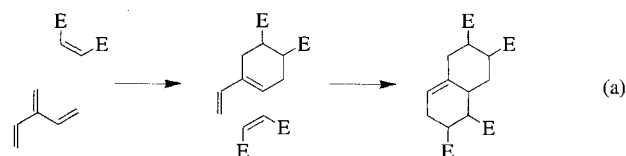
Repräsentative Arbeitsvorschrift: 1.64 g (20.0 mmol) **1a** wurden in 20 mL absolutem Aceton unter Inertgas mit 6.6 mg (10  $\mu$ mol) TCPC<sup>TFE</sup> versetzt. Nach vollständigem Umsatz (NMR-Kontrolle) wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (6/1) gereinigt (1.24 g **3a**, 76 %).

Eingegangen am 14. Februar,  
ergänzte Fassung am 13. April 1995 [Z 7712]

**Stichworte:** Allene · Furane · Palladiumverbindungen

- [1] R. L. Danheiser, E. J. Stoner, H. Koyama, D. S. Yamashita, C. A. Klade, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4407–4413, zit. Lit.
- [2] M. E. Maier, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 696–704.
- [3] Beispiele aus jüngster Zeit: a) J. A. Marshall, W. J. DuBay, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1450–1456; b) Y. Yang, H. N. C. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1723–1725; c) L. A. Paquette, P. C. Astles, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 165–169; d) A. R. Katritzky, J. Li, M. F. Gordeev, *ibid.* **1993**, *58*, 3038–3041; e) J. A. Marshall, W. J. DuBay, *ibid.* **1993**, *58*, 3602–3603; f) K. Tani, Y. Sato, S. Okamoto, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4975–4978; g) T. L. Gilchrist, *Contemp. Org. Synth.* **1994**, 205–217; h) J. A. Marshall, W. J. DuBay, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1703–1708; i) J. A. Marshall, C. E. Bennett, *ibid.* **1994**, *59*, 6110–6113.
- [4] a) J. A. Marshall, E. D. Robinson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3450–3451; b) J. A. Marshall, X. Wang, *ibid.* **1991**, *56*, 960–969; c) *ibid.* **1992**, *57*, 3387–3396; d) J. A. Marshall, G. S. Bartley, *ibid.* **1994**, *59*, 7169–7171.
- [5] a) M. Huché, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 331–342; b) H. F. Schuster, G. M. Coppola, *Allen in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1984**; c) R. C. Larock, M.-S. Chow, S. J. Smith, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2623–2624; d) D. Bernard, A. Doutheau, J. Gore, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2721–2732.
- [6] J. Jullien, J. M. Pechine, F. Perez, J. J. Piade, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1413–1416.
- [7] W. D. Huntsman, T.-K. Yin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3813–3814.
- [8] B. M. Trost, M. K. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1850–1852.
- [9] Wenn man übergangsmetallkatalysierte [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloadditionen mit nachfolgenden Doppelbindungsisomerisierungen oder Umlagerungen berücksichtigt, gelangt man zu einer großen Zahl isomerer Produkte.

- [10] Sowohl eine Standard-Diels-Alder-Reaktion mit dem Furan als elektronenreichen Dien und dem Allenylketon als elektronenarmen Dienophil als auch eine Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf, d.h. mit dem Allenylketon als 1-Oxadien und einer Doppelbindung des Furans als Dienophil, sind möglich: a) M. Bertrand, J. Le Gras, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 4336–4343; b) J. Le Gras, B. S. Galledou, M. Bertrand, *ibid.* **1988**, 757–767.
- [11] a) G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, New York, **1975**; b) P. W. Jolly in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, S. 613–711; c) B. L. Shaw, A. J. Stringer, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1973**, *7*, 1–10; d) F. L. Bowden, R. Giles, *Coord. Chim. Rev.* **1976**, *20*, 81–106.
- [12] Bei den in Tabelle 1 aufgeführten Untersuchungen wurden mit Rh<sup>II</sup> und Ag<sup>I</sup> zwar Wechselzahlen von 100 erreicht, die Reaktion benötigte dann aber für einen vollständigen Umsatz länger als eine Woche. Mit der gleichen Menge an Pd-Katalysator war die Reaktion in ca. 24 h beendet.
- [13] S. Ma, E. Negishi, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4730–4732.
- [14] Für ähnliche Pd<sup>IV</sup>-Hydride siehe B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 34–42.
- [15] B. M. Trost, G. Kottirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2816–2818.
- [16] H. Hopf, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 947–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 948–960.
- [17] Zu Dien-transmissiven Reaktionen [Gl. (a)] siehe C. Spino, G. Liu, N. Tu, S. Girard, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5596–5608, zit. Lit.

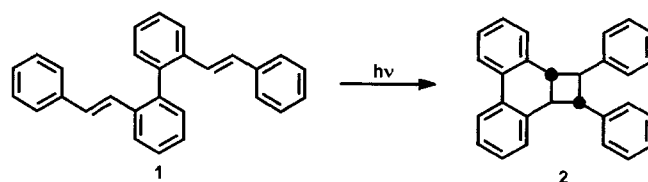


## Eine Cycloadditions-Cyclodehydrierungs-Route von stilbenoiden zu ausgedehnten aromatischen Kohlenwasserstoffen

Markus Müller, Heike Mauermann-Düll, Manfred Wagner, Volker Enkelmann und Klaus Müllen\*

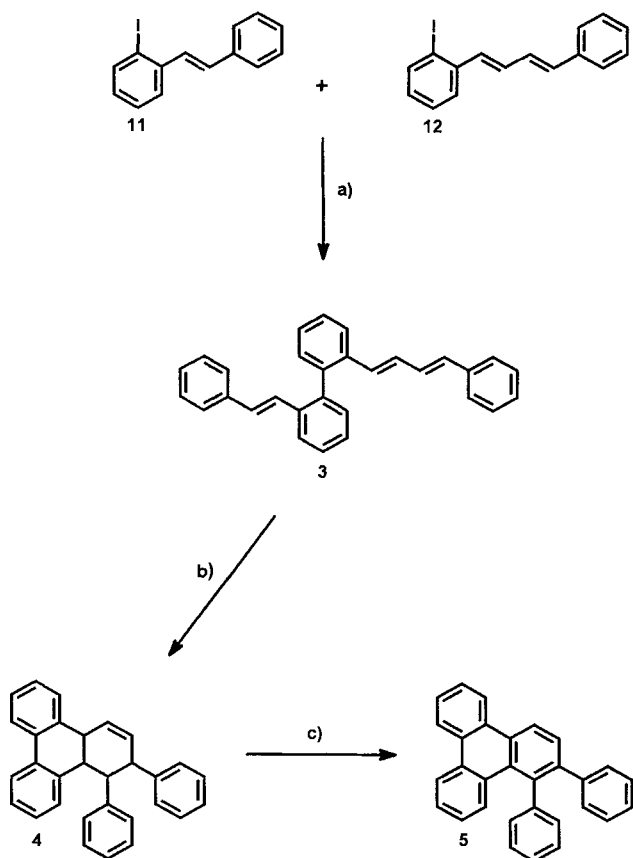
Professor Wolfram Grimme zum 65. Geburtstag gewidmet

Die photochemische Umwandlung von 2,2'-Distyrylbiphenyl **1** liefert sowohl in Lösung<sup>[1]</sup> als auch im Film<sup>[2]</sup> in einer stereoselektiven [2 + 2]-Cycloaddition das Cyclobutan **2**. Aus syn-



thetischen und mechanistischen Gründen, aber auch zur Strukturierung dünner Schichten, erschien es nützlich, Verbindung **1** in ein unter thermischen Bedingungen reaktives Stilben zu überführen. Für eine intramolekulare [4 + 2]-Cycloaddition wäre das bislang unbekannte all-*trans*-2-(4-Phenylbuta-1,3-dienyl)-2'-styrylbiphenyl **3** erforderlich. Wir beschreiben hier die Synthese von **3**, seine mild verlaufende Thermocyclisierung zum Cyclohexen **4** sowie dessen Dehydrierung zum Triphenylen **5** (Schema 1).

[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. M. Müller, Dipl.-Chem. H. Mauermann-Düll, Dr. M. Wagner, Dr. V. Enkelmann, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Ackermannweg 10, D-55128 Mainz, Telefax: Int. + 6131/379-350



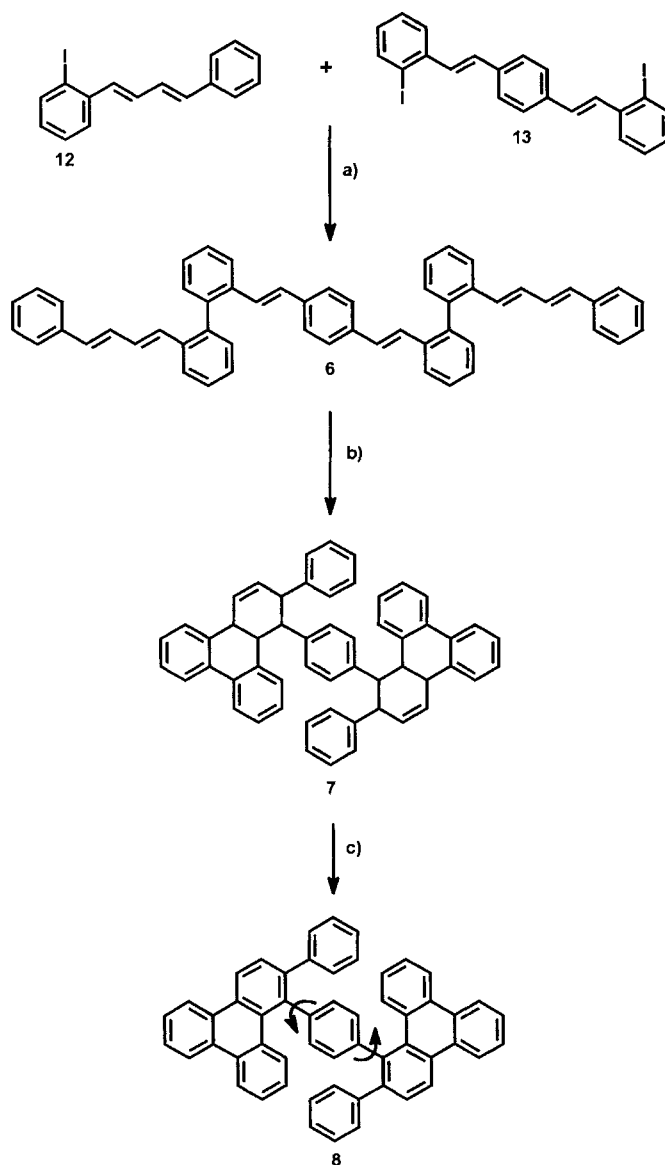
Schema 1. a) 1. **11**, BuLi, THF,  $-78^{\circ}\text{C}$ ; 2.  $\text{ZnBr}_2$ , THF,  $-78^{\circ}\text{C}$ ; 3. **12**, Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0)  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ , THF,  $-78 \rightarrow 25^{\circ}\text{C}$ ; b) Toluol,  $100^{\circ}\text{C}$ ; c) DDQ, Benzol,  $78^{\circ}\text{C}$ .

Wichtig für die allgemeine Bedeutung des hier vorgestellten, zu ausgedehnten Polyarylverbindungen führenden Synthesekonzepts ist die Tatsache, daß ein Homologes von **3**, die kettenverlängerte Phenylvinylenverbindung **6**, eine zweifache Diels-Alder-Cycloaddition zu **7** eingeht, das zum Kohlenwasserstoff **8** dehydriert werden kann (Schema 2).

Als wichtigste Konsequenz der Cycloaddition zeigen wir, daß die Triphenylene **5** und **8** elektronentransferinduziert durch mehrfache Cyclodehydrierungen zu ausgedehnten planaren Graphitausschnitten<sup>[3]</sup> wie **9** oder **10** in hohen Ausbeuten führen.

Verbindung **3** wurde ausgehend von *trans*-2-Iodstilben **11** und *trans,trans*-2'-Iod-1,4-diphenylbuta-1,3-dien **12** durch Aryl-Aryl-Kupplung über Zinkate nach der Methode von Knochel synthetisiert<sup>[4]</sup> (Ausbeute 75%). Der Aufbau der Kupplungspartner **11** und **12** gelingt sehr einfach durch Wittig-Reaktion von 2-Iodbenzyltriphenylphosphoniumchlorid mit Benzaldehyd bzw. mit *trans*-Zimtaldehyd. Die dabei entstehenden Konfigurationsisomere werden durch katalytische Mengen an Iod in Toluol bei  $110^{\circ}\text{C}$  unter Lichtausschluß in die jeweiligen thermodynamisch stabilen *trans*-Isomere überführt. Photocyclisierungsprodukte werden hierbei nicht gebildet.

Erwärmt man Verbindung **3**, die sowohl eine Dienophil- als auch eine Dienkomponente enthält, in Toluol auf  $100^{\circ}\text{C}$ , so entsteht in einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion quantitativ das 1,2,4a,12b-Tetrahydro-1,2-diphenyltriphenylen **4** (als Stereoisomerengemisch, siehe unten). Beim Versuch, unter gleichen Bedingungen die intermolekulare  $[4 + 2]$ -Cyclisierung von *trans,trans*-1,4-Diphenylbuta-1,3-dien und *trans*-Stilben zu erreichen, wurde auch nach über 100stündiger Reaktionsdauer



Schema 2. a) 1. **12**, BuLi, THF,  $-78^{\circ}\text{C}$ ; 2.  $\text{ZnBr}_2$ , THF,  $-78^{\circ}\text{C}$ ; 3. **13**,  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ , THF,  $-78 \rightarrow 25^{\circ}\text{C}$ ; b) Toluol,  $100^{\circ}\text{C}$ ; c) DDQ, 1,1,2,2-Tetrachlorethan,  $140^{\circ}\text{C}$ .

kein Umsatz festgestellt. Mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzoquinon (DDQ) wurde **4** unter Aromatisierung des gebildeten Cyclohexenrings zu 1,2-Diphenyltriphenylen **5** dehydriert (Ausbeute 75%), das bisher bei Untersuchungen zur Photochemie des Diels-Alder-Produktes aus Tetraphenylfuran und Maleinsäureanhydrid als Nebenprodukt in 9% Ausbeute erhalten wurde<sup>[5]</sup>.

Auch bei der Synthese von **6** verlaufen die Aryl-Aryl-Kupplungen der beiden 2'-Ioddiphenylbutadienkomponenten **12** mit dem zentralen *trans,trans*-1,4-Di(2'-iodstyryl)benzol **13** über eine aktivierte Zinkspezies, wobei diesmal Verbindung **12** zinkiert wird. Die vergleichsweise geringe Ausbeute an **6** von 32% bei dieser zweifachen Kupplung ist auf die niedrige Reaktionstemperatur zurückzuführen, die notwendig ist, um eine vorzeitige intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zu verhindern.

Das *para*-distyrylsubstituierte Benzol **13**, die „doppelte“ Dienophilkomponente der folgenden thermisch induzierten  $[4 + 2]$ -Cycloaddition, wird durch eine zweifache Wittig-Reaktion aus 2-Iodbenzyltriphenylphosphoniumchlorid und Terephthalaldehyd synthetisiert und wie die Wittig-Produkte **11**

und **12** in das thermodynamisch stabile all-*trans*-Isomer überführt. Analog zu **3** kann **6** bei 100 °C thermisch induziert zu **7** umgesetzt werden (Ausbeute 94%). Da bei dieser zweifachen intramolekularen Diels-Alder-Reaktion mehrere Chiralitätszentren gebildet werden, liegt **7** als Gemisch aus einer Vielzahl von Isomeren vor, auf dessen Trennung verzichtet wurde. Durch eine anschließende Dehydrierung des Rohgemisches **7** mit DDQ wird analog zur Bildung von **5** 1,4-Di(2-phenyltriphenylen-1-yl)benzol **8** in 98% Ausbeute erhalten.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten physikalischen und spektroskopischen Daten der Verbindungen **3–10** zusammengefasst.

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten von **3–10**.

**3**:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 30 °C):  $\delta$  = 7.82, 7.76 (je d,  $^3J(\text{H,H})$  = 9.3 bzw. 9.8 Hz, je 1 H; H6, H6', Biphenyl), 7.45–7.36 (m, 2 H; H5, H5', Biphenyl), 7.34–7.18 (m, 14 H), 7.02, 6.83 (je d,  $^3J(\text{H,H})$  = 16.2 Hz, je 1 H; AB, olef. AB-System), 6.91–6.86, 6.77–6.72 (je m, je 1 H; BC, olef. ABCD-System), 6.57, 6.42 (je d,  $^3J(\text{H,H})$  = 15.8 Hz, je 1 H; AD, olef. ABCD-System); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 384(5) [ $M^+$ ], 206(100) [ $M^+ - C_{14}H_{10}$ ], 192(23) [ $M^{2+}$ ], 178(47) [ $C_{14}H_{10}^+$ ]; UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (e) = 263 (92000), 269 (104000), 280 (91000), 325 (53000), 339 (52000), 357 nm (31000); Schmp. 117–118 °C (Zersetzung)

**4**:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 30 °C):  $\delta$  = 3.83–3.75 (m, 2 H), 3.49 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 9.8 Hz, 1 H), 3.33 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 14.3 Hz, 1 H); die NMR-Daten beziehen sich ausschließlich auf die aliphatischen Resonanzsignale des dominanten diastereomeren Enantiomerenpaares **4c/d**; MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 384(3) [ $M^+$ ], 206(100) [ $M^+ - C_{14}H_{10}$ ], 178(42) [ $C_{14}H_{10}^+$ ], 91(35) [ $C_6H_5^+$ ], 77(7) [ $C_6H_5^+$ ]; UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 263, 269, 288 nm; Schmp. 183 °C (Isomerengemisch)

**5**:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 30 °C):  $\delta$  = 8.62 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.4 Hz, 1 H; H4, Triphenylen), 8.61–8.59, 8.55–8.53 (je m, je 1 H), 7.63–7.61 (m, 3 H), 7.53 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.6 Hz, 1 H), 7.34, 6.93 (je t,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.4 Hz, je 1 H) (H5–H12, Triphenylen), 8.47 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.4 Hz, 1 H; H3, Triphenylen), 7.19–7.15 (m, 6 H; *m*-H, *p*-H, Phenyl), 7.05–7.03, 7.00–6.98 (je m, je 2 H; *o*-H, Phenyl); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 381(28) [ $M^+ + 1$ ], 380(100) [ $M^+$ ], 303(30) [ $M^+ - C_6H_5$ ]; UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (e) = 263 (112000), 269 (126000), 288 nm (95000); Schmp. 224–225 °C

**6**:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 30 °C):  $\delta$  = 7.78, 7.71 (je d,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.8 bzw. 7.7 Hz, je 2 H; H6, H6', Biphenyl), 7.40–7.34 (m, 4 H; H5, H5', Biphenyl), 7.32–7.13 (m, 18 H; Phenyl, Biphenyl), 7.11 (s, 4 H; Phenyl zentral), 6.93, 6.74 (je d,  $^3J(\text{H,H})$  = 16.2 Hz, je 2 H; AB, olef. AB-System), 6.83, 6.69 (je m, je 2 H; BC, olef. ABCD-System), 6.52, 6.36 (je d,  $^3J(\text{H,H})$  = 17.1 Hz, je 2 H; AD, olef. ABCD-System); MS (FD, 8 kV):  $m/z$  (%) = 690(25) [ $M^+$ ], 512(100) [ $M^+ - C_{14}H_{10}$ ], 178(16) [ $C_{14}H_{10}^+$ ]; UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 329, 343, 362, 388 nm; Schmp. > 60 °C (Zersetzung)

**7**:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_2]1,1,2,2$ -Tetrachlorethan, 80 °C):  $\delta$  = 7.76 (m, 2 H), 7.65 (m, 2 H), 7.39 (m, 2 H), 7.21 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.6 Hz, 2 H), 7.02 (m, 8 H), 6.82 (m, 2 H), 6.55 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.5 Hz, 4 H), 6.46 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 10.1 Hz, 2 H), 6.12–6.08 (m, 2 H), 5.99–5.74 (m, 4 H), 3.56–3.51 (m, 4 H;  $H_{\text{aliph.}}$ ), 3.40–3.33 (m, 2 H;  $H_{\text{aliph.}}$ ), 3.22 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 12.3 Hz, 2 H;  $H_{\text{aliph.}}$ ); die NMR-Daten beziehen sich ausschließlich auf die im Reaktionsgemisch dominante Diels-Alder-Komponente; MS (FD, 8 kV):  $m/z$  (%) = 690(6) [ $M^+$ ], 512(100) [ $M^+ - C_{14}H_{10}$ ], 178(32) [ $C_{14}H_{10}^+$ ]; UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 263, 269, 288 nm; Schmp. > 300 °C

**8**:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_2]1,1,2,2$ -Tetrachlorethan, 120 °C):  $\delta$  = 8.64 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.4 Hz, 4 H), 8.61 (m, 2 H), 8.54 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.0 Hz, 2 H), 7.69–7.67 (m, 6 H), 7.64 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.2 Hz, 2 H), 7.33–7.18 (m, 14 H), 6.97 (s, 4 H; Phenyl zentral); MS (FD, 8 kV):  $m/z$  (%) = 682(100) [ $M^+$ ], 341(6) [ $M^{2+}$ ]; UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 263, 269, 286 nm; Schmp. > 300 °C

**9**:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_2]1,1,2,2$ -Tetrachlorethan, 120 °C):  $\delta$  = 9.21 (s, 2 H), 9.05 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.9 Hz, 2 H), 8.96 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.4 Hz, 2 H), 8.92 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.5 Hz, 2 H), 8.84 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.0 Hz, 2 H), 8.09 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.8 Hz, 2 H), 7.77 (m, 4 H); MS (FD, 8 kV):  $m/z$  (%) = 753(12) [ $2M^+$ ], 376(100) [ $M^+$ ], 188(7) [ $M^{2+}$ ]; UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 263, 269, 288, 299, 335, 350, 369 nm; Schmp. > 300 °C

**10**: MS (FD, 8 kV):  $m/z$  (%) = 670(100) [ $M^+$ ], 335(42) [ $M^{2+}$ ]; MS (LD-TOF):  $m/z$  (%) = 670(55) [ $M^+$ ] (geeicht auf  $C_{60}$  und  $C_{70}$ ); UV/Vis ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 260, 307, 354, 370, 389, 407 nm; Schmp. > 300 °C

Durch eine Kristallstrukturanalyse von **3** (Abb. 1)<sup>[6]</sup> wurde ein Verdrehungswinkel des Biphenylgerüsts von 69° bestimmt. Der entsprechende Winkel im Analogon **1** ist mit 115° deutlich größer, so daß die beiden Styrylreste in **1** *anti*-ständig angeordnet sind<sup>[12]</sup>.

Bedingung für die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von **3** ist zum einen die Drehbarkeit um die zentrale  $\sigma$ -Bindung der Biphenyleinheit, da es nur bei einem hinreichend kleinen Interplanarwinkel des Biphenylgerüsts zu einer Annäherung der Doppelbindungen kommt, und zum anderen die Umwandlung der im Kristall vorliegenden *trans*-*trans*-Butadieneinheit in eine *cis*oide. Bei einem konzertierten Verlauf der intramolekularen Diels-Alder-Cycloaddition von **3** sind zwei diastereomere Enantiomerenpaare **4a/b** und **4c/d** möglich<sup>[7]</sup>. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen

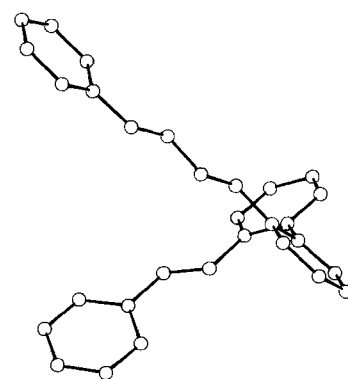
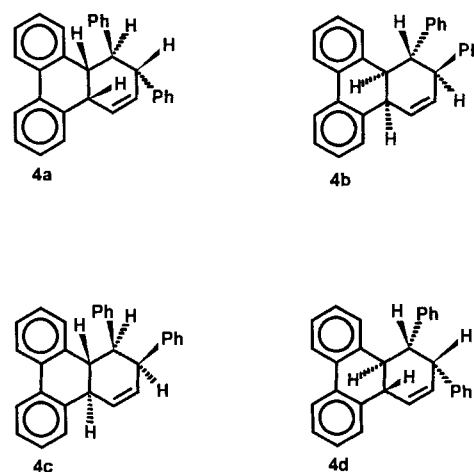


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall.



(NOE-Experimente,  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H-COSY}$ - sowie  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H-COSY}$ -Messungen) am Reaktionsgemisch wurde gezeigt, daß das Enantiomerenpaar **4c/d** als Hauptkomponente bei der [4 + 2]-Cyclisierung gebildet wird (**4a/b**:**4c/d** = 1:5). Die relative Konfiguration von **4c** wird durch die Kristallstrukturanalyse eines aus dem Reaktionsgemisch gewonnenen Einkristalls gestützt (Abb. 2)<sup>[6]</sup>.

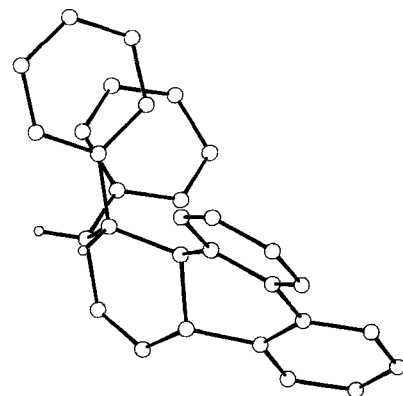
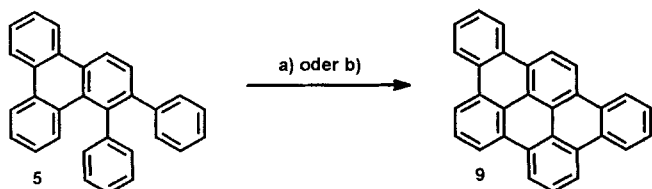


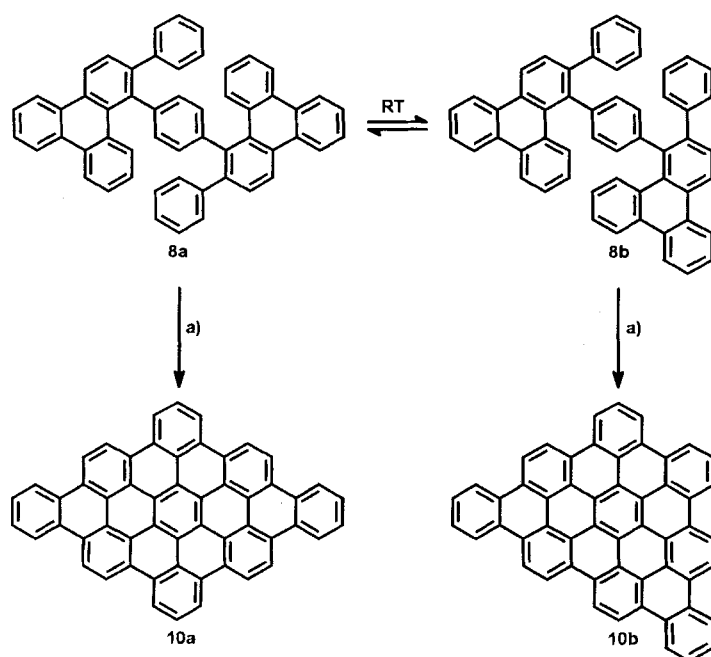
Abb. 2. Struktur von **4c** im Kristall.

Entscheidend für die hier vorgestellte Synthese von Graphitausschnitten ist die Cyclodehydrierung von **5** zu Tribenzo-*[b,n,pqr]*perylene **9**<sup>[8]</sup> (Schema 3). Diese Umwandlung gelingt zum einen durch Reduktion von **5** in 1,2-Dimethoxyethan an einem Kaliumspiegel bei 5 °C über mehrere Tage und anschließende Oxidation mit Iod in Toluol (Ausbeute 47 %, nach zweifacher Umkristallisation aus Nitrobenzol), zum anderen oxidativ mit Kupferdichlorid und Aluminiumtrichlorid in Schwefelkohlenstoff (Raumtemperatur, 2 d, Ausbeute 77 %). Mit diesem Verfahren eröffnet sich ein auch für größere Substanzmengen präparativ leicht gangbarer Syntheseweg zu **9**.



Schema 3. a) 1. K, 1,2-Dimethoxyethan, 5 °C; 2. I<sub>2</sub>, Toluol; b) AlCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, Raumtemperatur.

Analog zur Cyclisierung des Triphenylens **5** wurde die oxidative Cyclodehydrierung von **8** durchgeführt (Ausbeute 99 %; Schema 4). Durch FD- sowie LD-TOF-Massenspektrometrie wurde der Verlust von zwölf Wasserstoffatomen nachgewiesen, was auf die Bildung von sechs neuen Aryl-Aryl-Bindungen unter vollständiger Planarisierung des polybenzoiden Arens **8** hinweist. Da sich das dehydrocyclisierte, polycyclische Aren **10** wegen seiner extremen Unlöslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln einer weitergehenden analytischen Untersuchung entzieht, konnte bisher nicht entschieden werden, welches der beiden Isomere **10a** oder **10b** vorliegt. Die Entstehung von **10a** oder **10b** sollte davon abhängen, ob sich die stark verdrillte Polyarylverbindung **8** bei der oxidativen Dehydrocyclisierung in Richtung auf die Konformation **8a** oder **8b** einebnet. Wir wer-



Schema 4. a) AlCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, Raumtemperatur (RT).

den in Kürze eine unabhängige, strukturbeweisende Synthese für **10a** beschreiben.

Die vorgestellte Cycloadditions-Cyclodehydrierungs-Sequenz bietet einen neuen, überraschend einfachen Zugang zu flächenhaften aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Übertragung der Diels-Alder-Cyclisierung vom Biphenyl **3** auf dessen Homolog **6** legt nun als weiteren Schritt nahe, Poly(phenylvinyl)-Verbindungen einzusetzen, die geeignet angeordnete En- und Dien-Einheiten enthalten, somit mehrfach Diels-Alder-Reaktionen eingehen und nachfolgend aromatisiert sowie cyclodehydriert werden können. Damit würde sich eine besonders attraktive Möglichkeit zur Gewinnung von höhermolekularen Graphitausschnitten eröffnen.

Eingegangen am 10. März 1995 [Z 7786]

**Stichworte:** Cycloadditionen · Cyclodehydrierungen · Diels-Alder-Reaktionen · Graphitausschnitte · Polycyclen

- [1] A. J. W. Tol, W. H. Laarhoven, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1663–1668; A. Böhm, K. Meerholz, J. Heinze, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 688–699.
- [2] A. Böhm, M. Adam, H. Mauermann, S. Stein, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*(20), 2795–2798.
- [3] R. Goddard, M. W. Haenel, W. C. Herndon, C. Krüger, M. Zander, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 30–41.
- [4] C. Jubert, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5425–5431; A. Sidduri, M. J. Rozema, P. Knochel, *ibid.* **1993**, *58*, 2694–2713.
- [5] B. Fuchs, G. Scharf, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5395–5398.
- [6] Kristallstrukturanalysen wurden auf einem Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) bei Raumtemperatur durchgeführt. Gitterparameter wurden durch Kleinste-Quadrate-Analysen der Winkel von 25 Reflexen ( $\theta > 25^\circ$ ) erhalten. Die Intensitäten wurden mit  $\theta/2\theta$ -Scans gemessen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst, die C-Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, die H-Atome in einem Riding-Modell berücksichtigt. Empirische Absorptionskorrektur; verwendete Programme: Molen, SIR, ORTEP. – **3** (C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>): monoklin, C<sub>2</sub>/c,  $a = 43.530(9)$ ,  $b = 5.632(3)$ ,  $c = 18.770(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.232(9)^\circ$ ,  $V = 4289.5 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.191 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 4.736 \text{ cm}^{-1}$ , 3011 Reflexe, davon 1799 beobachtet ( $I > 3\sigma(I)$ ),  $R = 0.033$ ,  $R_w = 0.047$ . – **4c** (C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>): orthorhombisch, P<sub>2</sub>,  $a = 10.286(1)$ ,  $b = 11.433(1)$ ,  $c = 17.911(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 2106.2(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.213 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 4.823 \text{ cm}^{-1}$ , 1568 Reflexe, davon 1330 beobachtet ( $I > 3\sigma(I)$ ),  $R = 0.033$ ,  $R_w = 0.031$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58920 angefordert werden.
- [7] Bei der HPLC-Trennung wird eine Nebenfraktion (7 Flächen-%) isoliert, deren UV-Absorptionsmaxima gegenüber denen der beiden diastereomeren Enantiomerenpaare bathochrom verschoben sind. Dies kann mit einer zweifachen 1,3-H-Verschiebung, die das Diels-Alder-Produkt **4** in ein Phenanthren überführt, erklärt werden. Allerdings liefert auch dieses Phenanthrenderivat bei der Dehydrierung das Diphenyltriphenyl **5**.
- [8] E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1861–1865; H. Hopff, H. R. Schweizer, *Helv. Chim. Acta* **1959**, *42*, 2315–2333; A. H. A. Tinnemans, W. H. Laarhoven, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4617–4622; Y. Fujioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 481–489.