

$k_H/k_D = 3.1$ (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_2O lieferte nur zu 36 % an der erwarteten Position mono- und zu 64 % nichtdeuterierte Produkte. Diese Befunde sind mit einer β -H-Eliminierung in Einklang, die zur Furyl-Hydrido-Spezies **8** führt^[14]. Wegen der geringen Konzentration von **8** kann nur der langsame H/D-Austausch mit dem in hoher Konzentration vorliegenden D_2O 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^{IV} -Atoms in **8** ist vermutlich für die hohe Selektivität der Carbopalladierung an der elektronenreichereren, endständigen Doppelbindung des Cumulens wesentlich^[15]. 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^I- und Ag^I-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^{II}-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^[16] z.B. ein einfacher Weg zu Ausgangsverbindungen für „Dien-transmissive“ Diels-Alder-Reaktionen^[17].

Experimentelles

Repräsentative Arbeitsvorschrift: 1.64 g (20.0 mmol) **1a** wurden in 20 mL absolutem Aceton unter Inertgas mit 6.6 mg (10 μmol) TCPC^{TPE} 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, *Allenes 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 isomener 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^{II} und Ag^I 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.

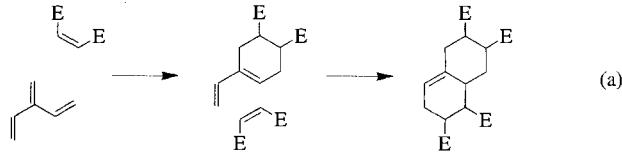
- [13] S. Ma, E. Negishi, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4730–4732.

- [14] Für ähnliche Pd^{IV}-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.

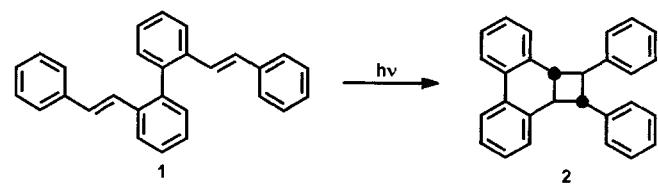


Eine Cycloadditions-Cyclodehydrierungs-Route von stilbenoiden zu ausgedehnten aromatischen Kohlenwasserstoffen

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

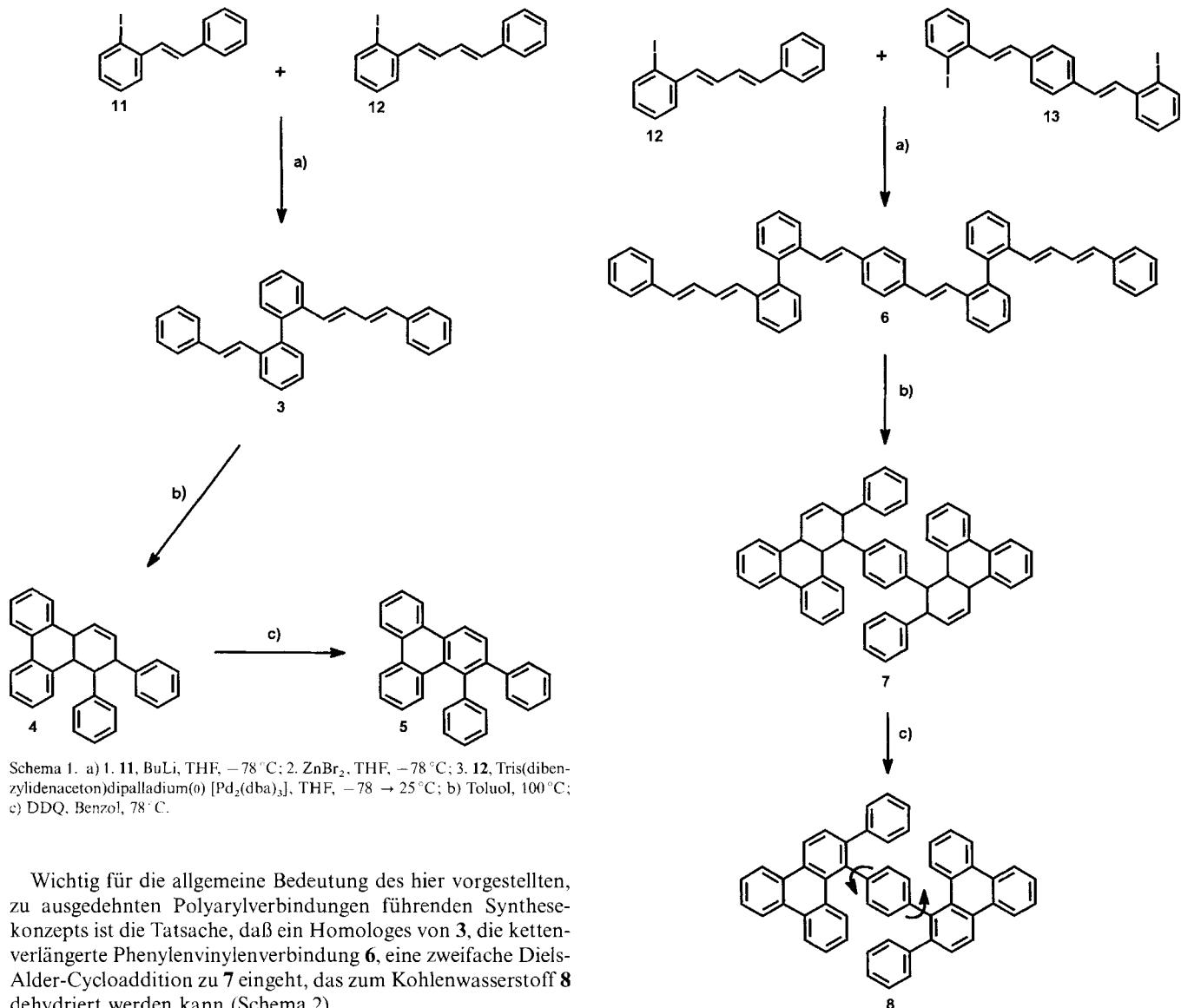
Professor Wolfram Grimme zum 65. Geburtstag gewidmet

Die photochemische Umwandlung von 2,2'-Distyrylbiphenyl **1** liefert sowohl in Lösung^[11] als auch im Film^[22] 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, $-78\text{ }^\circ\text{C}$; 2. **ZnBr₂**, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$; 3. **12**, Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) [Pd₂(dba)₃], THF, $-78 \rightarrow 25\text{ }^\circ\text{C}$; b) Toluol, $100\text{ }^\circ\text{C}$; c) DDQ, Benzol, $78\text{ }^\circ\text{C}$.

Wichtig für die allgemeine Bedeutung des hier vorgestellten, zu ausgedehnten Polyarylverbindungen führenden Synthesekonzepts ist die Tatsache, daß ein Homologes von **3**, die kettenverlängerte Phenylvinylverbindung **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^[3] 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^[4] (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 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 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) **12**, BuLi, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$; 2. **ZnBr₂**, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$; 3. **13**, [Pd₂(dba)₃], THF, $-78 \rightarrow 25\text{ }^\circ\text{C}$; b) Toluol, $100\text{ }^\circ\text{C}$; c) DDQ, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, $140\text{ }^\circ\text{C}$.

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^[5].

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 Terephthalaldialdehyd 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-phenyltrifenylen-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, CDCl_3 , 30 °C): $\delta = 7.82, 7.76$ (je d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 9.3$ bzw. 9.8 Hz, je 1H; H6, H6', Biphenyl), 7.45–7.36 (m, 2H; H5, H5', Biphenyl), 7.34–7.18 (m, 14H), 7.02, 6.83 (je d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 16.2$ Hz, je 1H; AB, olef. ABC-System), 6.91–6.86, 6.77–6.72 (je m, je 1H; BC, olef. ABCD-System), 6.57, 6.42 (je d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 15.8$ Hz, je 1H; AD, olef. ABCD-System); MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 384(5) [M^+], 206(100) [$M^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{10}$], 192(23) [M^{2+}], 178(47) [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$]; UV/Vis (CHCl_3): λ_{\max} (ϵ) = 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, CDCl_3 , 30 °C): $\delta = 3.83$ –3.75 (m, 2H), 3.49 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 9.8$ Hz, 1H), 3.33 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 14.3$ Hz, 1H); 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) [$M^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{10}$], 178 (42) [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$], 91 (35) [C_6H_5^+], 77 (7) [C_6H_5^+]; UV/Vis (CHCl_3): λ_{\max} (ϵ) = 263, 269, 288 nm; Schmp. 183 °C (Isomerengemisch)

5: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30 °C): $\delta = 8.62$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.4$ Hz, 1H; H4, Triphenylen), 8.61–8.59, 8.55–8.53 (je m, je 1H), 7.63–7.61 (m, 3H), 7.53 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.6$ Hz, 1H), 7.34, 6.93 (je t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.4$ Hz, je 1H) (H5–H12, Triphenylen), 8.47 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.4$ Hz, 1H; H3, Triphenylen), 7.19–7.15 (m, 6H; m-H, p-H, Phenyl), 7.05–7.03, 7.00–6.98 (je m, je 2H; o-H, Phenyl); MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 381 (28) [$M^+ + 1$], 380 (100) [M^+], 303 (30) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$]; UV/Vis (CHCl_3): λ_{\max} (ϵ) = 263 (112000), 269 (126000), 288 nm (95000); Schmp. 224–225 °C

6: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30 °C): $\delta = 7.78, 7.71$ (je d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.8$ bzw. 7.7 Hz, je 2H; H6, H6', Biphenyl), 7.40–7.34 (m, 4H; H5, H5', Biphenyl), 7.32–7.13 (m, 18H; Phenyl, Biphenyl), 7.11 (s, 4H; Phenyl zentral), 6.93, 6.74 (je d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 16.2$ Hz, je 2H; AB, olef. AB-System), 6.83, 6.69 (je m, je 2H; BC, olef. ABCD-System), 6.52, 6.36 (je d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 17.1$ Hz, je 2H; AD, olef. ABCD-System); MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 690 (25) [M^+], 512 (100) [$M^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{10}$], 178 (16) [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$]; UV/Vis (CHCl_3): λ_{\max} = 329, 343, 362, 388 nm; Schmp. >60 °C (Zersetzung)

7: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_2]\text{J}_1,1,2,2$ -Tetrachlorethan, 80 °C): $\delta = 7.76$ (m, 2H), 7.65 (m, 2H), 7.39 (m, 2H), 7.21 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.6$ Hz, 2H), 7.02 (m, 8H), 6.82 (m, 2H), 6.55 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.5$ Hz, 4H), 6.46 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 10.1$ Hz, 2H), 6.12–6.08 (m, 2H), 5.99–5.74 (m, 4H), 3.56–3.51 (m, 4H; $\text{H}_{\text{aliph.}}$), 3.40–3.33 (m, 2H; $\text{H}_{\text{aliph.}}$), 3.22 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 12.3$ Hz, 2H; $\text{H}_{\text{aliph.}}$); 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) [$M^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{10}$], 178 (32) [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$]; UV/Vis (CHCl_3): λ_{\max} = 263, 269, 288 nm; Schmp. >300 °C

8: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_2]\text{J}_1,1,2,2$ -Tetrachlorethan, 120 °C): $\delta = 8.64$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.4$ Hz, 4H), 8.61 (m, 2H), 8.54 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H), 7.69–7.67 (m, 6H), 7.64 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz, 2H), 7.33–7.18 (m, 14H), 6.97 (s, 4H; Phenyl zentral); MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 682 (100) [M^+], 341 (6) [M^{2+}]; UV/Vis (CHCl_3): λ_{\max} = 263, 269, 286 nm; Schmp. >300 °C

9: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_2]\text{J}_1,1,2,2$ -Tetrachlorethan, 120 °C): $\delta = 9.21$ (s, 2H), 9.05 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.9$ Hz, 2H), 8.96 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.4$ Hz, 2H), 8.92 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.5$ Hz, 2H), 8.84 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H), 8.09 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.8$ Hz, 2H), 7.77 (m, 4H); MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 753 (12) [2M^+], 376 (100) [M^+], 188 (7) [M^{2+}]; UV/Vis (CHCl_3): λ_{\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 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$): λ_{\max} = 260, 307, 354, 370, 389, 407 nm; Schmp. >300 °C

Durch eine Kristallstrukturanalyse von **3** (Abb. 1)^[6] wurde ein Verdrillungswinkel 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^[21].

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

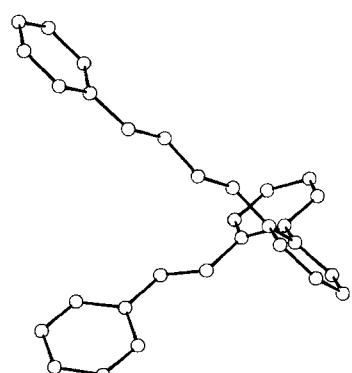
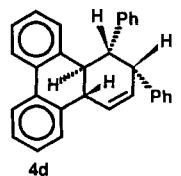
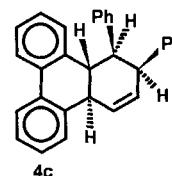
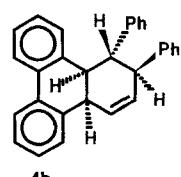
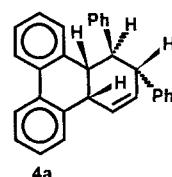


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall.



(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)^[6].

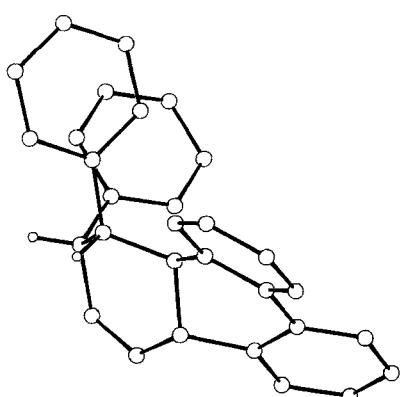
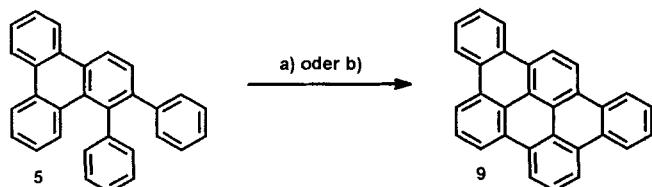


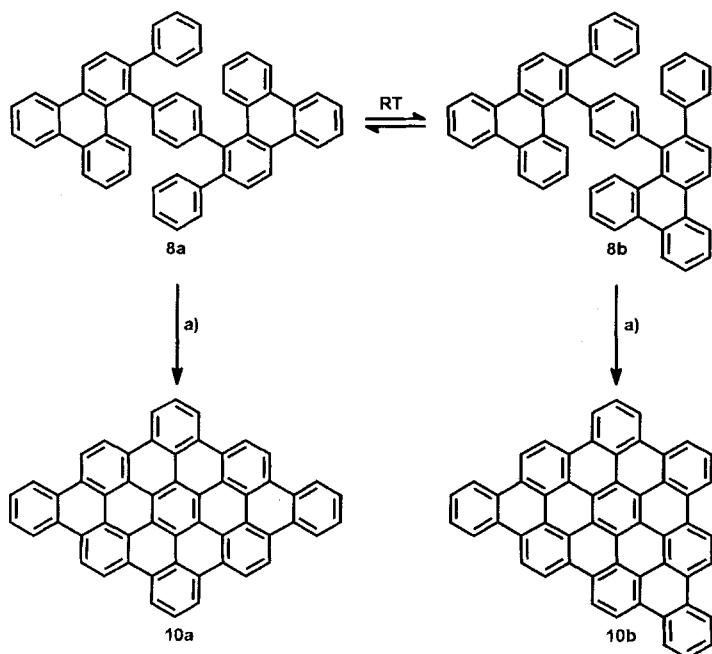
Abb. 2. Struktur von **4c** im Kristall.

Entscheidend für die hier vorgestellte Synthese von Graphitausschnitten ist die Cyclodehydrierung von **5** zu Tribenzo-[*b,n,pqr*]perylene **9**^[8] (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. I₂, Toluol; b) AlCl₃, CuCl₂, CS₂, Raumtemperatur.

Analog zur Cyclisierung des Triphenylen **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** ebanebt. Wir wer-



Schema 4. a) AlCl₃, CuCl₂, CS₂, 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(phenylenvinylene)-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_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) bei Raumtemperatur durchgeführt. Gitterparameter wurden durch Kleinste-Quadrat-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 Ridings-Modell berücksichtigt. Empirische Absorptionskorrektur; verwendete Programme: Molen, SIR, ORTEP. – **3** ($C_{30}H_{24}$): monoklin, $C2/c$, $a = 43.530(9)$, $b = 5.632(3)$, $c = 18.770(3) \text{ \AA}$, $\beta = 111.232(9)^\circ$, $V = 4289.5 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.191 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 4.736 \text{ cm}^{-1}$, 3011 Reflexe, davon 1799 beobachtet ($I > 3\sigma(I)$), $R = 0.033$, $R_w = 0.047$. – **4c** ($C_{30}H_{24}$): orthorhombisch, $P2_12_12_1$, $a = 10.286(1)$, $b = 11.433(1)$, $c = 17.911(1) \text{ \AA}$, $V = 2106.2(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.213 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 4.823 \text{ cm}^{-1}$, 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 Phenanthren-derivat bei der Dehydrierung das Diphenyltriphenylen **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.