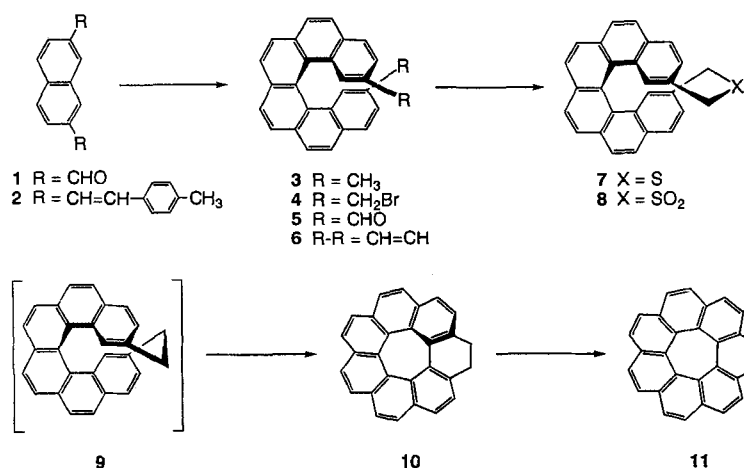


Eine einfache Synthese von [7]Circulen**

Koji Yamamoto*, Hiroyuki Sonobe,
Hiroshi Matsubara, Masaaki Sato,
Susumu Okamoto und Kazuo Kitaura*

Die jüngsten Fortschritte in der Chemie der Kohlenstoff-Cluster (Fullerene) haben das Interesse an nichtplanaren, polycyclischen aromatischen Verbindungen mit kreisförmig angeordneten Benzolringen, den Circulenen^[1], wieder verstärkt. Wir haben kürzlich über die Synthese von [7]Circulen **11**^[2] (Pleiadannulen)^[3] berichtet, dessen verdillte, sattelförmige Struktur, die sich aus den zu einem Siebenring angeordneten Kohlenstoffringen ergibt, als eine Untereinheit der inneren Oberfläche einer helixförmigen Nanoröhre gesehen werden kann^[4]. Wir beschreiben nun eine bequeme Alternativsynthese von **11** über das 2,15-Ethano-verbrückte Hexahelicen **9** und die elektrochemischen Eigenschaften von **11**.

Die Wittig-Reaktion von 2,7-Naphthalindicarboxaldehyd **1**^[5] mit Triphenyl-*para*-xylylphosphoniumbromid in Natrium-methanol/DMF führte zu einem Gemisch der Stereoisomere **2**. Dieses Gemisch wurde in Benzol gelöst und 2 h mit einer



Hochdruck-Quecksilberlampe^[6] bestrahlt, wodurch 2,15-Dimethylhexahelicen **3** entstand (Schmp. 212–214 °C, 59 % Ausbeute bezogen auf **1**)^[7]. Die Bromierung von **3** mit *N*-Bromsuccinimid ergab das Dibromid **4** (Schmp. 196–198 °C, 40 %) ^[8],

das mit *O*-Natrio-2-*aci*-nitropropan in Ethanol/Benzol zum Dialdehyd **5** (Schmp. 202–204 °C, 72 %) oxidiert wurde^[9].

Während die reduktive Kupplung von **5** zum verbrückten Hexahelicen **6** unter Verwendung von niederwertigem Titan^[10] nicht gelang, sondern immer ein polymeres Produkt ergab, führte die intramolekulare Cyclisierung von **4** mit Natriumsulfid-nonahydrat in siedendem Benzol/Ethanol zum Hexahelicensulfid **7** (Schmp. 252–254 °C, 48 %) ^[11], dessen Oxidation mit Wasserstoffperoxid quantitativ das Sulfon **8** (Schmp. > 300 °C) ergab. Es zeigte sich, daß Blitzpyrolyse im Vakuum (550 °C, 0.01 Torr) von **8** direkt das Dihydro[7]circulen **10** liefert (gelbe Prismen, Schmp. 225–227 °C, 24 %) ^[12], das – wie nach Molekülmodellen zu erwarten – eine chirale, sattelförmige Struktur hat und das durch Chromatographie an Kieselgel isoliert werden konnte.

Als Mechanismus für diese bemerkenswerte Umsetzung läßt sich die Bildung des Ethano-verbrückten Hexahelicens **9** durch Pyrolyse und die anschließende Dehydrierung an beiden Enden des Hexahelicens vermuten^[13]. MM3-Rechnungen^[14] sagen für **10** eine Spannungsenergie von 32.2 kcal mol⁻¹ voraus, womit diese Verbindung mehr als 12 kcal mol⁻¹ stabiler sein sollte als **9** (44.3 kcal mol⁻¹). Das 500 MHz-¹H-NMR-Spektrum von **10**

in CDCl₃ enthält bei Raumtemperatur nur ein Signal für die beiden enantiotopen Methylengruppen (δ = 2.70), während bei –50 °C die für ein AA'BB'-System charakteristischen Signalmuster bei δ = 2.98 und 3.75 ($\Delta\nu$ = 149.5 Hz) zu erkennen sind. Die Koaleszenztemperatur beträgt für diese beiden Signale –10 °C, woraus für die Ringinversion in **10** bei dieser Temperatur eine Energiebarriere von ΔG^\ddagger = 12.2 kcal mol⁻¹ folgt.

10 konnte schließlich durch Dehydrierung mit 5 % Pd/C in 1-Methylnaphthalin bei 280 °C in 3 h in das eine verdillte, sattelförmige Struktur^[12] aufweisende [7]Circulen **11** umgewandelt werden (Schmp. 295–296 °C, 85 %).

Die elektrochemischen Eigenschaften von **11** wurden durch Cyclovoltammetrie untersucht. Die Voltammogramme zeigten – wie im Falle des Coronens – einen irreversiblen Oxidationspeak und zwei Reduktionswellen, von denen die erste reversibel und die zweite irreversibel war (Tabelle 1). Vergleicht man die Redoxpotentiale von **11** mit denen von Coronen^[15], so wird deutlich, daß **11** leichter Elektronen aufnehmen und abgeben kann. Diese Beobachtung zeigt, daß Resonanzformeln wie **12**

Tabelle 1. Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen [a].

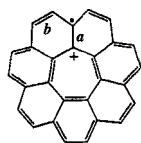
Verbindung	E_{ox} [b, d]	E_{red1} [c, e]	E_{red2} [c, f]
Coronen	+0.90	–2.05	–2.47
11	+0.73	–1.94	–2.29

[a] Tetrabutylammoniumperchlorat (0.2 mol dm⁻³) als Leitsalz, Durchfahrergeschwindigkeit 0.3 Vs⁻¹, 25 °C. [b] Potential in Volt gegen Ag/Ag⁺ in Dichlormethan, Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode. [c] Potential in Volt gegen die Standardkalomelektrode in DMF, hängender Quecksilbertropfen als Arbeits Elektrode. [d] Irreversible Oxidation. [e] Potential des Reduktionspeaks einer quasi-reversiblen Redoxreaktion. [f] Irreversible Reduktion.

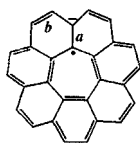
[*] Prof. Dr. K. Yamamoto, Prof. Dr. K. Kitaura, H. Sonobe, Dr. H. Matsubara, Dr. M. Sato
Department of Chemistry, Faculty of Integrated Arts and Sciences
University of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka 593 (Japan)
Telefax: Int. + 81/722-55-2981

S. Okamoto
Department of Chemistry, Minatogawa College
Yotsutsuji, Sanda, Hyogo 669-13 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur durch Zuschüsse für Scientific Research on Priority Areas „Carbon Cluster“ gefördert (Nr. 05233105).



12



13

und **13** einen erheblichen Beitrag zur elektronischen Struktur des Radikalkations bzw. -anions des nichtalterierenden, benzoiden Kohlenwasserstoffs **11** leisten^[16].

Um die Radikationen von [7]Circulen **11** besser zu verstehen, sind ab-initio-MO-Berechnungen mit dem GAUSSIAN-92-Programm^[17] durchgeführt worden. Die HOMO-Energie von **11** liegt auf dem 3-21G-SCF-Niveau bei -7.1 eV, die von Coronen dagegen bei -7.3 eV^[18]. Die Berechnungen sagen somit voraus, daß das Ionisierungspotential von [7]Circulen kleiner ist als das von Coronen, was mit den beobachteten Redoxpotentialen übereinstimmt. Geometrieoptimierungen für das Radikalkation und -anion von **11** wurden auf dem STO-3G-UHF-Niveau durchgeführt. Für beide Ionen wurde ein Dublett-Spinzustand angenommen. Beide berechneten Geometrien sind sattelförmig, C_2 -symmetrisch und einander bemerkenswert ähnlich. Darüber hinaus ähneln sie auch der Struktur des neutralen Moleküls sehr. Die wesentlichen Unterschiede sind eine etwas stärkere Out-of-plane-Verzerrung und etwa 0.05 Å längere Bindungen *a* und *b* in den Radikationen. Dies könnte auf eine gewisse Beteiligung der lokalisierten Kekulé-Strukturen **12** bzw. **13** oder anderer nicht identifizierter lokalisierter Formen hinweisen. Einzelheiten zu den Berechnungen werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Derzeit befassen wir uns mit der Chemie von **11** einschließlich der Energiebarriere für die Inversion der verdrehten Sattelstruktur in monosubstituierten Derivaten und der Synthese von Metallkomplexen.

Eingegangen am 10. April,
ergänzte Fassung am 18. Oktober 1995 [Z 7878]

Stichworte: Arene · Circulene · Polycyclen

- [1] J. H. Dopper, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1957–1966.
- [2] K. Yamamoto, T. Harada, Y. Okamoto, H. Chikamatsu, M. Nakazaki, Y. Kai, T. Takano, M. Tanaka, S. Harada, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3578–3584; K. Yamamoto, Y. Saitoh, D. Iwaki, T. Ooka, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1202–1203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1173–1174; K. Yamamoto, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 157–163.
- [3] J. S. Siegel, T. J. Seiders, *Chem. Br.* **1995**, 313–316.
- [4] S. Iijima, P. M. Ajayan, T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 3100–3104; V. Ivanov, J. B. Nagy, P. Lambin, A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, J. van Landuyt, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 329–335.
- [5] **1** wurde durch Lithierung von 2,7-Dibromnaphthalin und anschließende Formylierung mit Dimethylformamid hergestellt.
- [6] Halos, ET-500, Eikosha Co., Osaka (Japan).
- [7] J. H. Borkent, W. H. Laarhoven, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2565–2567.
- [8] Alle neuen Verbindungen lieferten zufriedenstellende analytische und spektroskopische Daten.
- [9] K. Yamamoto, T. Ikeda, T. Kitsuki, Y. Okamoto, H. Chikamatsu, M. Nakazaki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 271–276.
- [10] J. E. McMurry, K. L. Kess, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2655–2656; A. L. Baumstark, C. J. Closkey, K. E. Witt, *ibid.* **1978**, *43*, 3609–3611.
- [11] **7**: MS (EI, 75 eV): m/z 386 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 2.55 (d, J = 12.82 Hz, 2H, CH_2), 3.74 (d, J = 12.82 Hz, 2H, CH_2), 7.40 (s, 2H, ArH), 7.93–8.13 (m, 12H, ArH).
- [12] **10**: MS: m/z : 352 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ = 2.70 (s, 4H, CH_2), 7.50 (d, J = 7.63 Hz, 2H, ArH), 7.59 (d, J = 8.55 Hz, 2H, ArH), 7.62 (d, J = 7.63 Hz, 2H, ArH), 7.68 (d, J = 8.24 Hz, 2H, ArH), 7.69 (d, J = 8.55 Hz, 2H, ArH), 7.80 (d, J = 8.24 Hz, 2H, ArH); UV/Vis (Cyclohexan): λ_{max} (ϵ) = 251 (46080), 273 (30590), 383 sh (28430), 296 sh (21180), 312 (20400), 333 (9800) nm.
- [13] J. H. Dopper, D. Oudman, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3398–3401.
- [14] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J.-H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551–8566; J. C. Tai, L. Yang, N. L. Allinger, *ibid.* **1993**, *115*, 11906–11917.
- [15] B. S. Jensen, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5211–5217.

- [16] J. Janata, J. Gendell, C.-Y. Ling, W. Barth, L. Backer, H. B. Mark, R. D. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3056–3058.
- [17] M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, D. J. Baker, J. J. Stewart, J. A. Pople, GAUSSIAN 92, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, 1992.
- [18] Es wurden in der Literatur beschriebene STO-3G-SCF-optimierte Geometrien verwendet: [7]Circulen: M. Shen, I. S. Ignatyev, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3212–3216; Coronen: J. M. Schulman, R. C. Peck, R. L. Disch, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5675–5680.

Design von Liganden für katalytische Outer-sphere-Reaktionen: eine einfache asymmetrische Synthese von Vinylglycin**

Barry M. Trost* und Richard C. Bunt

Die Bedeutung von enantiomerenreinem Vinylglycin als Synthesebaustein hat die Bemühungen, die unternommen wurden um diese Verbindung herstellen zu können, verstärkt^[1]. Vinylglycin ist sowohl eine Vorstufe von Vinylglycin als auch Ausgangspunkt vieler biologischer wichtiger Zielmoleküle. Verbindungen wie das Tuberkulostatikum (+)-Ethambutol^[2], Acivicin (ein antimetabolisches Antibiotikum)^[3a, b], das Antibiotikum Phosphinotricin^[3c], Vigabatrin (ein selektiver enzym-aktivierter GABA-T-Inhibitor)^[4], Pseudodistomin B (ein Inhibitor der Calmodulin-aktivierten Hirn-Phosphodiesterase)^[5], Pentostatin (ein Adenosindeaminase-Inhibitor)^[6], Aspergillomarasamin A (eine metallchelatisierende Polyaminosäure)^[7] und Galatinsäure (eine Untereinheit in Antibiotika)^[8] verdeutlichen das. Heutzutage gehen die meisten effektiven Synthesen von Vinylglycin von Aminosäuren aus, von denen üblicherweise nur ein Enantiomer preisgünstig erhältlich ist^[1]. Daher erscheint eine einfache asymmetrische Synthese, die beide Enantiomere zugänglich macht, äußerst erstrebenswert.

Unter den denkbaren Ausgangsverbindungen ist 3,4-Epoxy-1-buten (Butadienmonoepoxid) **1** besonders interessant, da man es leicht durch selektive, katalytische Oxidation von Butadien mit Sauerstoff^[9] erhält. Bevor sich das racemische Epoxid **1** zu Vinylglycin umsetzen läßt, müssen jedoch zwei Hürden überwunden werden, die in unserem Projekt zur asymmetrischen allylischen Alkylierung bisher noch nicht bearbeitet wurden: 1) Kontrolle der Regioselektivität, um bei der Alkylierung zum 1,2-Addukt zu gelangen und 2) Verwirklichung eines Racemisierungsschritts (Schema 1, **2** zu *ent-2*), der schneller als die Alkylierung abläuft, so daß einer der beiden Komplexe **2** (Diastereomere für chirale Liganden L) schneller als der andere reagiert^[10]. Amine addieren wie die meisten Nucleophile in 1,4-Position an **1**^[11], so daß man das Problem der Regioselektivität am leichtesten dadurch in den Griff bekommt, daß man das Stick-

* Prof. B. M. Trost, R. C. Bunt
Department of Chemistry, Stanford University
Stanford, CA 94305-5080 (USA)
Telefax: Int. + 415/725-0259

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und durch das General Medical Sciences Institute der National Institutes of Health (NIH) gefördert. R. C. B. dankt der National Science Foundation für ein Promotionsstipendium. Johnson Matthey Alfa Aesar danken wir für eine großzügige Spende an Palladiumsalzen, Herrn Stephen A. Godleski von Kodak für eine großzügige Substanzprobe von 3,4-Epoxy-1-buten. Die Massenspektren wurden an der von der NIH Division of Research Resources geförderten Massenspektrometrie-Abteilung der University of California in San Francisco aufgenommen.