

Über die komplizierte Dynamik der miteinander gekoppelten Reaktionen von Keimbildung, Keimwachstum und eventuellem Keimzerfall können bisher nur Vermutungen angestellt werden. In der ersten Phase der Keimbildung könnten statistische Fluktuationen auftreten, die zu einem zufälligen Überschuß an einer enantiomeren Form führen. Der Überschuß hängt von der Zahl der gebildeten Keime ab, was erklärt, warum ΔA mit zunehmender J-Aggregat-Absorption abnimmt und je nach Präparationsbedingung stark variiert. Überschreitet die Größe eines Aggregates einen kritischen Wert, dann könnte es zum Bruch in kleinere Fragmente kommen. Diese wiederum würden als Keime für neue Aggregate gleicher Chiralität dienen und so die Selektion einer enantiomeren Form autokatalytisch verstärken.

Die Absorptions- und CD-Spektren lassen außerdem wichtige Aussagen über die Struktur der Aggregate zu. Das Auftreten von zwei Absorptionsbanden weist auf eine Kopplung von zwei nicht translationsäquivalenten Molekülen in Form einer Fischgrätenstruktur hin. Nach der Excitonentheorie^[7] kann aus dem Verhältnis der Oszillatorstärken der Absorptionen von **1** bei 575 und 604 nm der Winkel α abgeschätzt werden, den die beiden Übergangsdipolmomente einschließen. Dieser Winkel beträgt etwa 50°. Rechnungen auf der Basis des Modells ausgedehnter Dipole bestätigen für einen Winkel von $\alpha = 50^\circ$ das Auftreten von zwei im Vergleich zum Monomerspektrum rotverschobenen J-Banden^[13].

Auch aus den CD-Spektren ergeben sich Hinweise auf eine Fischgrätenstruktur. Coplanar angeordnete Molekülebenen würden zu einer achiralen Aggregatstruktur führen und kein CD-Signal ergeben. Die beobachteten CD-Spektren lassen daher den Schluß zu, daß die Ebenen von jeweils zwei gegenüberliegenden Molekülen entlang der Fischgrätenachse gegeneinander um den Diederwinkel δ geneigt sind. Ein Strukturmodell, das Wechselwirkungen sowohl zwischen den Farbstoffmolekülen als auch zwischen den langen Alkylketten berücksichtigt, ist in Abbildung 6 dargestellt. Eine solche Struktur wurde bereits für ein chirales Farbstoffdimer in Cyclodextrinen vorgeschlagen^[14]. Eine ähnliche Struktur liegt auch in einem chiralen Farbstoff vor, bei dem zwei Pentamethincyaninchromophore in *ortho*-Stellung kovalent an einem Cyclohexanring gebunden sind^[15].

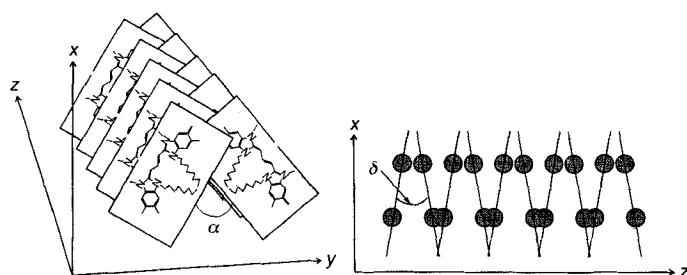


Abb. 6. Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) der vorgeschlagenen Aggregatstruktur von **1**. α bezeichnet den Winkel, den die Übergangsdipolmomente der nicht translationsäquivalenten Moleküle einschließen. Der Diederwinkel δ gibt die Neigung zweier sich in der Fischgrätenstruktur gegenüberliegender Moleküle zueinander an. —: Chromophor, •: Octylketten.

Unter der Annahme, daß das angegebene Strukturmodell richtig ist, kann der zu erwartende g -Faktor ($g = 4R/D$, R ist die Rotationsstärke und D die Dipolstärke) mit Hilfe der Excitonentheorie^[16] zu 10^{-3} – 10^{-2} abgeschätzt werden. Ein Vergleich dieses Wertes mit den experimentell erhaltenen g -Faktoren ($= \Delta A/A$) zeigt, daß die optische Reinheit der Aggregate im Bereich von 10–100 % liegt. Derartig hohe Werte stützen die Annahme eines autokatalytischen Prozesses bei der spontanen Bildung von optischer Aktivität durch J-Aggregation.

Die hier beschriebenen Befunde zeigen einen neuen, vielversprechenden Weg auf, wie durch Kombination zweier Wirkprinzipien, der Selbstassoziation organischer Farbstoffe und der hydrophoben Wechselwirkung langkettiger Alkylgruppen, aus achiralen Verbindungen chirale, supramolekulare Strukturen aufgebaut werden können.

Eingegangen am 25. September 1995,
veränderte Fassung am 22. Januar 1996 [Z 8423]

Stichworte: Chiralität • Circular dichroismus • Cyanine • Farbstoffe • J-Aggregate

- [1] R. E. Pincock, K. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1291–1292; K. R. Wilson, R. E. Pincock, *ibid.* **1975**, *97*, 1474–1478.
- [2] a) F. S. Kipping, W. J. Pope, *J. Chem. Soc. Trans.* **1898**, *73*, 606–617; b) J. M. McBride, R. L. Carter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 298–300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 293–295; D. K. Kondepudi, K. L. Bullock, J. A. Digits, J. K. Hall, J. M. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10211–10216.
- [3] a) U. De Rossi, J. Moll, M. Spieles, G. Bach, S. Dähne, J. Kriwanek, M. Lisk, *J. Prakt. Chem.* **1995**, *337*, 203–208; b) A. Pawlik, U. De Rossi, S. Dähne, unveröffentlicht.
- [4] T. V. Dracheva, V. I. Novoderezhkin, A. P. Razjivin, *Chem. Phys.* **1995**, *194*, 223–235; W. Kühlbrandt, *Nature* **1995**, *374*, 497–498.
- [5] T. Goto, T. Kondo, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 17–33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 17–33.
- [6] E. G. McRae, M. Kasha in *Physical Processes in Radiation Biology* (Hrsg.: L. Augenstein, R. Mason, B. Rosenberg), Academic Press, New York, **1964**, S. 23.
- [7] E. G. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 721–722.
- [8] J. K. Mauruz, G. Bird, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 2982–2986.
- [9] E. Daltroz, G. Scheibe, K. Gschwind, F. Haimel, *Photogr. Sci. Eng.* **1974**, *18*, 441–450.
- [10] F. D. Saeva, G. R. Olin, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4848–4850.
- [11] K. R. Wilson, R. E. Pincock, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 889–894.
- [12] S. F. Mason in *Circular Dichroism Principles and Applications* (Hrsg.: K. Nakamishi, N. Berova, R. W. Woody), VCH, Weinheim, **1994**, S. 48.
- [13] S. Kirstein, H. Möhwald, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 826–833.
- [14] V. Buß, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 889–890; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 869–870.
- [15] D. Gargiulo, F. Derguini, N. Berova, K. Nakanishi, N. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7046–7047.
- [16] I. Tinoco, *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 133–139.

Hexaterphenyl- und Hexaquerphenylbenzol: das Verhalten von Chromophoren und Elektrophoren auf engem Raum**

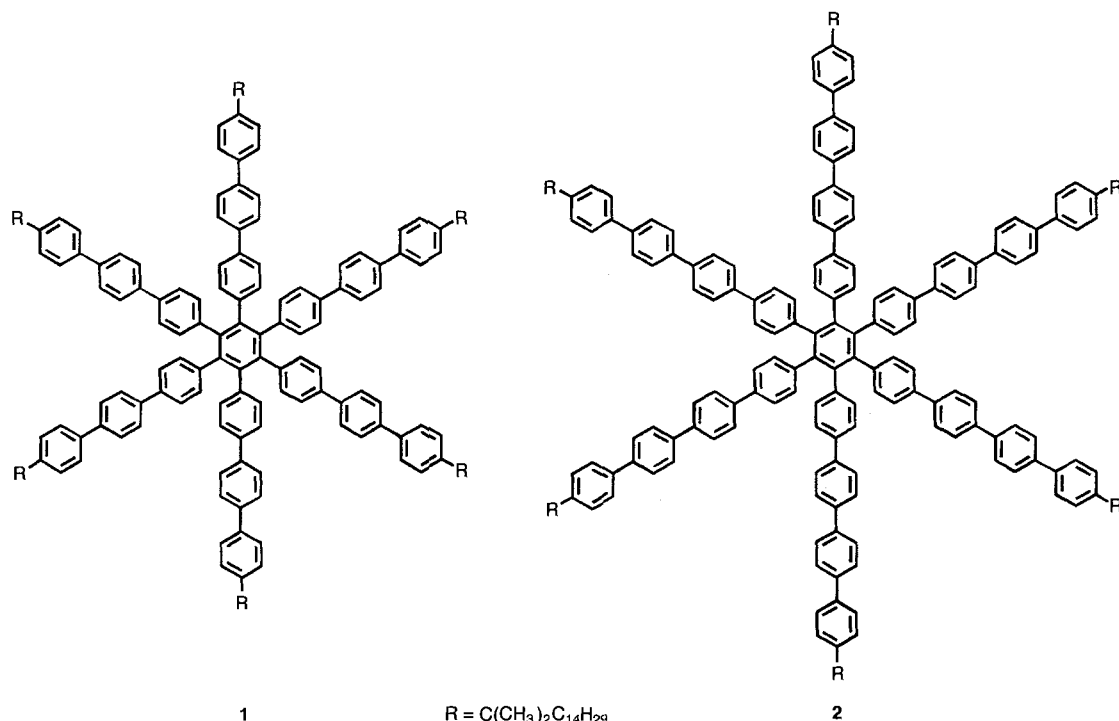
Menno A. Keegstra, Steven De Feyter,
Frans C. De Schryver und Klaus Müllen*

Oligo-*para*-phenylene und Poly-*para*-phenylene gelten als klassische Chromophore und Redoxsysteme^[1]. Sie haben in jüngster Zeit wegen ihrer elektrolumineszenten Eigenschaften als aktive Komponenten in lichtemittierenden Dioden Verwendung gefunden^[2], eignen sich aber auch zur Untersuchung der Kettenlängen- und Geometrieabhängigkeit von Beladungspro-

* Prof. Dr. K. Müllen, Dr. M. A. Keegstra
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55128 Mainz
Telefax: Int. + 6131/379350

Dipl.-Chem. S. De Feyter, Prof. Dr. F. C. De Schryver
Department of Chemistry, Katholieke Universiteit Leuven (Belgien)

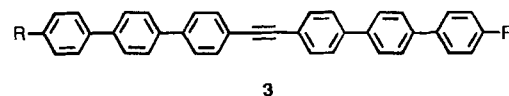
** Diese Arbeit wurde von dem Human Capital and Mobility Programm "Conjugated ladder-type oligomers and polymers containing fused six- and five-membered rings" der Europäischen Kommission (CHRX-CT93-0148) gefördert. Die belgischen Autoren danken dem Ministerium für Wissenschaft für die Unterstützung (IUAP-16 und IUAP-40) und dem belgischen „Nationaal Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek“ (S.D.F.).



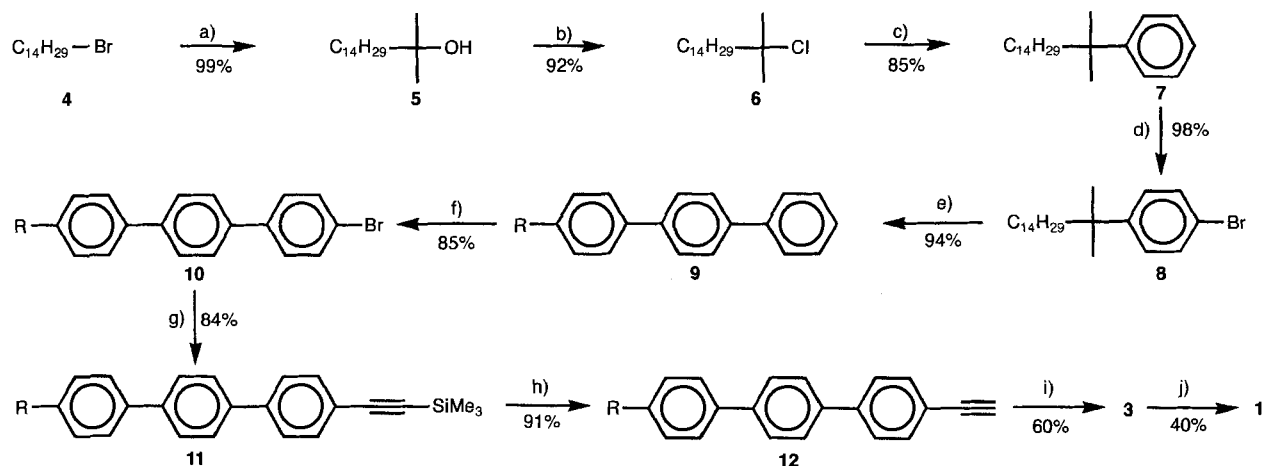
zessen^[1a, 3]. Für beide Anwendungen wären Modellverbindungen wünschenswert, die auf engem Raum mehrere identische Oligomerbausteine enthalten. Deshalb richtete sich unsere Aufmerksamkeit auf die auch ästhetisch ansprechenden Benzolderivate Hexa-*p*-terphenylbenzol **1** und Hexa-*p*-quaterphenylbenzol **2**. Formal kann die sternförmige Verbindung **1** als aus drei Septiphenylketten mit einer gemeinsamen Benzoleinheit aufgebaut beschrieben werden; wegen der jeweiligen Interplanarwinkel ist es aber eher plausibel, daß sechs elektronisch entkoppelte Terphenylketten vorliegen^[4]. Wir beschreiben die Synthese sowie die elektrophoren und chromophoren Eigenschaften von **1** und **2**.

Da Aryl-Aryl-Kupplungen an der zentralen Benzoleinheit zur Synthese von **1** wenig aussichtsreich erschienen, galt als Methode der Wahl eine Cyclotrimerisierung von geeigneten Tolanderivaten. Die übergangsmetallkatalysierte Bildung von

Hexaphenylbenzol aus Tolan ist gut bekannt^[5]. Das als Edukt dienende starre Diterphenylacetylen **3** muß zur Löslichkeitssteigerung Alkylreste enthalten, wobei *tert*-Alkylgruppen gemäß Schema 1 zur Abschirmung der *ortho*-Positionen im Alkylbenzol **7** unabdingbar sind.



An die Bromierung von **7** schließt sich eine Suzuki-Kupplung^[6] mit 4-Biphenylboronsäure^[7] an. Das entstehende Terphenyl **9** kann anschließend regioselektiv in der 4'-Position bromiert werden, und das Bromid **10** wird in einer dreistufigen Synthesesequenz zu dem disubstituierten Acetylen **3** umge-



Schema 1. Synthese von **1**. R = C(CH₃)₂C₁₄H₂₉. a) 1. Mg/Diethylether, 3 h; 2. Aceton, 0 °C; b) 10 Äquiv. 37% HCl(aq)/CH₂Cl₂, Raumtemperatur (RT), 18 h; c) FeCl₃, RT, Benzol, 18 h; d) Br₂, Fe, RT, CH₂Cl₂, 18 h; e) C₆H₅C₆H₄B(OH)₂, 1% [Pd(PPh₃)₄], 2.0 M NaHCO₃(aq)/THF, 66 °C, 18 h; f) Br₂, Fe, RT, CH₂Cl₂, 18 h; g) Trimethylsilylacetylen, 3% [PdCl₂(PPh₃)₂], 6% PPh₃, 6% CuI, 80 °C, Piperidin, 3 h; h) KF, DMF/H₂O, RT, 18 h; i) **10**, 3% [PdCl₂(PPh₃)₂], 6% PPh₃, 6% CuI, 80 °C, Piperidin, 18 h; j) [PdCl₂(PhCN)₂], 80 °C, Toluol, 20 h.

setzt^[8,9]. Alle Umsetzungen können im 0.5-Mol-Maßstab durchgeführt werden, wobei man die Verbindungen **5–8** ohne weitere Reinigung analysenrein erhält. Die übrigen Produkte lassen sich durch Umkristallisieren aus Aceton reinigen.

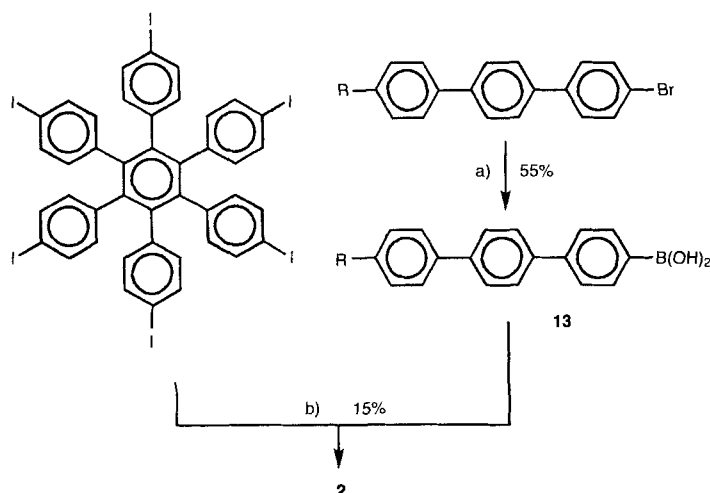
3 wird durch eine Palladium(II)-katalysierte Trimerisierung zu **1** umgesetzt^[5]. Die Löslichkeit von **1** in herkömmlichen Lösungsmitteln ist im Gegensatz zu der des Edukts **3** ausgezeichnet. Die erwartete Verdrillung zwischen den Terphenyleinheiten und dem zentralen Benzolring in **1** um einen Winkel von ca. 65°^[4] wird eine dichte Packung der Moleküle im Festkörper behindern. Das erklärt die gute Löslichkeit von **1** im Vergleich zu **3**. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **1**, **2** und **3** finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **1–3**.

1 : MS (FD, 8 kV): m/z : 2884.3 [M^+]; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 30 °C): δ = 0.85 (t, 3J = 6.7 Hz, 3H), 0.99–1.27 (m, 24H), 1.28 (s, 6H), 1.57–1.64 (m, 2H), 6.99 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H), 7.22 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H), 7.34 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 7.48–7.55 (m, 6H).
2 : MS (FD, 8 kV): m/z : 3336.3 [M^+]; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 30 °C): δ = 0.85 (t, 3J = 6.5 Hz, 3H), 0.99–1.27 (m, 24H), 1.31 (s, 6H), 1.57–1.64 (m, 2H), 7.05 (d, 3J = 7.9 Hz, 2H), 7.22 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H), 7.38 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H), 7.52–7.62 (m, 10H).
3 : MS (FD, 8 kV): m/z : 959.9 [M^+]; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 30 °C): δ = 0.86 (t, 3J = 6.8 Hz, 3H), 1.02–1.31 (m, 24H), 1.32 (s, 6H), 1.52–1.64 (m, 2H), 7.40 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H), 7.57 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H), 7.63 (m, 4H), 7.68 (m, 4H); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 332 nm.

Wegen der geringen Löslichkeit des Acetylenvorläufers ist nicht anzunehmen, daß die Cyclotrimerisierung bei noch größeren Systemen zum Erfolg führt. Das zu **1** homologe Hexaquaterphenylbenzol **2** wurde daher durch eine Suzuki-Reaktion von Hexa(4-iodphenyl)benzol^[10] mit der Terphenylboronsäure **13**^[11] synthetisiert (Schema 2). Da 4-(1,1-Dimethylpentadecyl)-*p*-quaterphenyl als Nebenprodukt der Reaktion auftritt, kann davon ausgegangen werden, daß es unter den gewählten Reaktionsbedingungen bereits zum Bindungsbruch am zentralen Benzolring kommt.

Die Frage, ob **1** und **2** multi-elektrophore und multi-chromophore π -Systeme aufweisen, wurde mit cyclovoltammetrischen, ESR/ENDOR-spektroskopischen und optischen Methoden angegangen. Die elektrochemische Reduktion von **1** (THF, 0.05 M



Schema 2. Synthese von **2**. R = $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{14}\text{H}_{26}$; a) 1. $n\text{BuLi}$, RT, Ether, 4h; 2. $\text{B}(\text{OMe})_3$, -70°C ; b) 1% $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, 2.0 M $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$, THF, 66°C , 18 h.

Bu_4NPF_6 , Au-Elektrode, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, 258 K) unter cyclovoltammetrischer Kontrolle zeigt eine fünffache Beladung des Systems ($E_{1/2}^{1-3} = -2.56 \text{ V}$, $E_{\text{pc}}^4 = -3.12 \text{ V}$, $E_{\text{pc}}^5 = -3.24 \text{ V}$, pc = kathodisches Peakspitzenpotential)^[12]. Die leichte Bildung des Trianions weist auf eine minimale Coulomb-Abstoßung und dementsprechend auf eine Lokalisierung der einzelnen Ladungen an den Terphenyleinheiten hin. Der Vergleich des ersten Reduktionspotentials mit dem von *p*-Terphenyl ($E_{1/2}^{1-3} = -2.60 \text{ V}$, $E_{\text{pc}}^2 = -2.92 \text{ V}$) bestätigt die Folgerung, daß in **1** weitgehend entkoppelte Terphenyl-Redoxeneinheiten vorliegen. Bemerkenswerterweise weist das ENDOR-Spektrum des Radikalmonoanions von **1** (K^+ , THF, 260 K) eine maximale Hyperfeinkopplungskonstante a_{H} von 0.023 mT auf. Somit liegt eine effektive Delokalisierung über das gesamte π -System vor, die durch einen auf der Meßzeitskala schnellen Elektronentransfer zwischen den Terphenyl-Redoxeneinheiten zustandekommt. Bei UV/Vis-spektroskopischer Verfolgung der Reduktion von **1** mit Kalium (K^+ , THF, 260 K) lassen sich ein Monoanion ($\lambda_{\text{max}} = 990, 780, 487 \text{ nm}$) und ein Dianion ($\lambda_{\text{max}} = 1060, 720 \text{ nm}$) identifizieren. Weitere Beladung führt unter diesen Bedingungen jedoch zur Zersetzung von **1**. Das Auftreten von Terphenylradikalanionen zeigt, daß dabei wiederum Aryl-Aryl-Bindungsspaltungen beteiligt sind.

Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften von **1** und **2** wurden das alkylsubstituierte Terphenyl **9** sowie *p*-Quaterphenyl **14** als Vergleichssubstanzen herangezogen (Tabelle 2). Die

Tabelle 2. Optische Eigenschaften von **1**, **2**, **9** und **14** [a].

Verbindung	λ_{max} (Abs.) [nm] [b]	ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	λ_{max} (Em.) [nm] [c]	Quantenausbeute [g]
1	305	2.5×10^5	360–380 [d]	0.66
2	316	3.2×10^5	425 [e], 385, 374 [f]	0.93
9	285	3.6×10^4	364, 346, 332	0.99
14	299	4.7×10^4	390 [e], 367, 354	0.96

[a] Lösungsmittel CH_2Cl_2 , 298 K. [b] Keine Feinstruktur. [c] Die Anregungswellenlängen entsprechen den Absorptionsmaxima. [d] Breit, Feinstruktur bei 77 K. [e] Schulter. [f] Bei Temperaturerniedrigung weitere Aufspaltung. [g] Relative Fehler 10%.

bathochrome Verschiebung in den Absorptions- und Emissionsspektren von **1** und **2** gegenüber **9** bzw. **14** ist nicht mit dem Bild völlig unabhängiger Oligophenylchromophore in **1** und **2** vereinbar. Bemerkenswert angesichts der hohen lokalen Konzentration dieser Chromophore ist aber, daß die molekularen Extinktionskoeffizienten von **1** und **2** sechs- bis siebenmal höher liegen als die von **9** bzw. **14**. Ebenso interessant ist, daß die Fluoreszenzquantenausbeuten der sternförmigen Verbindungen **1** und **2** gegenüber denen der Vergleichssubstanzen nur leicht verringert sind. Des weiteren schließt die Ähnlichkeit zwischen den Fluoreszenzspektren des Films und der Lösung eine Aggregatbildung im Festkörper aus.

Das Ausbleiben der Excimerbildung, die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten, die gute Löslichkeit und die geringe Kristallisationsneigung qualifizieren **1** und **2** in besonderer Weise als Materialien für lichtemittierende Dioden^[13]. Über die Elektrolumineszenz werden wir an anderer Stelle berichten.

Eingegangen am 23. November 1995 [Z 8583]

Stichworte: Chromophore · Cyclotrimerisierungen · Elektrophore · Oligo-*para*-phenylene

- [1] a) A. Bohnen, W. Heitz, K. Müllen, H.-J. Räder, R. Schenk, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 1679–1693; b) G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 36–37; c) W. Ried, D. Freitag, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 932–942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 835.
- [2] a) G. Grem, G. Leising, *Synth. Met.* **1993**, 55–57, 4105–4110; b) G. Grem, V. Martin, F. Meghdadi, C. Poor, J. Sturm, J. Stampfl, S. Tasch, G. Leising, *ibid.* **1995**, 71, 2193–2194; c) Y. Sakon, T. Ohnuma, M. Hashimoto, S. Saito, T. Tsutsui, C. Adachi (Ricoh Co., Ltd., Japan), US 5077142, **1990** [*Chem. Abstr.* **1991**, 117, 16862]; d) J. Salbeck, Vortrag bei der Tagung *Light Emitting Polymers, IOP Condensed Matter and Materials Physics Conference 1994*, University of Warwick.
- [3] a) H. Gregorius, W. Heitz, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 279–281; b) M. Baumgarten, K. Müllen, *Top. Curr. Chem.* **1994**, 169, 1–103.
- [4] J. C. J. Bart, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, 24, 1277–1287.
- [5] a) H. Fiege, K.-D. Gundermann, C. Grundmann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed.* 1952–, Bd. V/2b, **1981**, S. 63; b) C. Pugh, V. Percec, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 765–773; c) A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1768–1770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1609–1611.
- [6] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, 11, 513–519.
- [7] I. U. Rau, M. Rehahn, *Acta Polymer.* **1994**, 45, 3–13.
- [8] M. Alami, F. Ferri, G. Linstrumelle, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6403–6406.
- [9] *Reagents for Organic Synthesis Vol. 10* (Hrsg.: M. Fieser), Wiley, New York, **1982**, S. 325.
- [10] J. A. Hyatt, *Org. Prep. Proced. Int.* **1991**, 23, 460–463.
- [11] M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 1991–2003.
- [12] Durch Vergleich der Peakspitzenströme von **1** mit denen einer genau eingewogenen Menge an Ferrocen konnte der Nachweis der dreifachen Ladungsübertragung im ersten Redoxschritt geführt werden. Die Auswertung mit dem Programm M271 der Firma EG & G stützt dieses Ergebnis.
- [13] J. Huber, K. Müllen, J. Salbeck, H. Schenk, U. Scherf, T. Stehlin, R. Stern, *Acta Polymer.* **1994**, 45, 244–247.

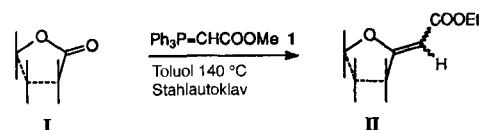
Wittig-Olefinierung von Lactonen

Mohammed Lakhrissi und Yves Chapleur*

Die Olefinierung von Carbonylverbindungen mit der Wittig-Reaktion und ihren Varianten^[1] oder der Petersen-Reaktion^[2] ist in der organischen Synthese von unschätzbarem Wert. Die Bildung von Enolethern durch Olefinierung von Estern wurde allerdings nur selten beschrieben. Die Carbonylgruppe in Estern ist im Vergleich zu der in Aldehyden oder Ketonen wenig reaktiv in Wittig-Reaktionen, und nur einige Publikationen über intramolekulare Reaktionen dieser Art wurden veröffentlicht^[3]. In jüngerer Zeit wurde die Tebbe-Methylenierung von Lactonen und Estern beschrieben^[4], und sie fand einige Anwendungen in der Synthese von C-Methylenglycosiden^[5].

Die direkte Olefinierung am anomeren Zentrum von Zuckern ist eine vielversprechende Methode zur Einführung einer Kohlenstoffkette, die ihrerseits chemisch verändert werden kann. Wir arbeiten seit einigen Jahren an solch einer Umwandlung und haben die Dichlor-Olefinierung von Lactonen und Estern mit phosphorchemischen Reaktionen entwickelt^[6]. Diese neue Reaktion an Ester-Carbonylgruppen führte zu interessanten Entwicklungen in der Kohlenhydratchemie, wie der Methylierung und der Methylenierung unter Stereokontrolle am anomeren Zentrum^[7, 8]. Dennoch steht ein direkter Weg von Lactonen **I** zu C-Glycosylden-Verbindungen **II** noch aus. Um solch einen

neuen Weg zu erschließen, untersuchten wir die direkte Wittig-Olefinierung von Estern mit stabilisierten Phosphoranen; über erste Ergebnisse wird hier berichtet. Einige C-Glycosylden-Zucker wie **II**, Vorläufer für chirale Cyclopentanone, wurden schrittweise dargestellt^[9].



Aus der Beobachtung, daß die Dichlormethylierung mit Aldehyden und Ketonen bei Raumtemperatur abläuft, mit Lactonen jedoch erst bei höheren Temperaturen, folgerten wir, daß analog die Reaktion eines Lactons mit einem stabilisierten Phosphoran drastischere Bedingungen erfordern würde als die für Aldehyde und Ketone üblichen. Versuche, Methoxycarbonylmethylen(triphenyl)phosphoran **1** mit dem Lacton **2** in siedendem Tetrahydrofuran oder Toluol umzusetzen, scheiterten; 24stündiges Erhitzen einer Lösung dieser Komponenten in Toluol auf 140 °C in Edelstahlautoklaven ergab jedoch eine hervorragende Ausbeute der erwarteten Olefine (*E*)-**3** und (*Z*)-**3** im Verhältnis 1.6:1 (Nr. 1 in Tabelle 1). Die Struktur dieser Olefine wurde eindeutig durch Massenspektrometrie sowie ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Konfiguration an der Doppelbindung wurde vorläufig anhand der chemischen Verschiebungen des Vinyl-Protons (H-2) und des H-4 (Octit-Numerierung) bestimmt (*E*-Isomer: $\delta \approx 5.5$ bzw. 5.75; *Z*-Isomer: Signale beider Protonen bei $\delta = 5.0$ –5.1). Die Differenz in der chemischen Verschiebung der vinyllischen Protonen des *E*- und *Z*-Isomers von $\Delta\delta \approx 0.5$ stimmt gut mit der bei den Vinyl-Protonen von 1-C-Methylglycosiden überein^[8].

Die Reaktion mit Mannono-1,4-lacton **4** verlief ebenso gut und ergab eine Mischung von (*E*)-**5** und (*Z*)-**5** im Verhältnis 1.1:1 (Nr. 2 in Tabelle 1). Bemerkenswerterweise toleriert diese Wittig-Reaktion eine Acetatgruppe, die – wie in Verbindung **6** – entfernt von der Lacton-Carbonylgruppe steht (Nr. 3). Die Reaktion gelang auch mit einem eine Benzoatgruppe an C-2 enthaltenden Lacton wie Verbindung **8**. Hier wurde nur ein Isomer des Olefins (*E*)-**9**, allerdings nur in relativ geringer Ausbeute, erhalten (Nr. 4). Das Acetat-Analogon von **8** reagiert nicht zu Olefinen, sondern führt zu einem Produktgemisch. Dies paßt zu dem Befund, daß eine Estergruppe in der 2-Position in Lactonen auch bei der Dichlormethylenierung Schwierigkeiten bereitet. Schließlich wurde das von der D-Mannose abgeleitete Sechsring-lacton **12** unter den gleichen Bedingungen umgesetzt; es ergab laut NMR-Daten eine 3:1-Mischung der Olefine (*E*)-**13** und (*Z*)-**13** (Nr. 6). Eine weitere interessante Reaktion war die Alkylierung des Lactons **14**, die zu dem Olefin (*E*)-**15** als einzigem Isomer in 58 % Ausbeute neben einem noch nicht identifizierten Nebenprodukt führte.

Die Reaktion von D-Ribono-1,4-lacton-Derivaten, deren primäre Position entweder als Acetat oder als Methoxymethylether geschützt war, scheiterte. Tetra-*O*-benzyl-D-gluconolacton reagierte ebenfalls nicht unter diesen Bedingungen und wurde unverändert zurückgewonnen. Diese Fehlversuche könnten mit der sterischen Hinderung erklärt werden, die die Schutzgruppen an C-2 und C-5/C-6 dieser Lactone ausüben.

Diese neue Anwendung der Wittig-Reaktion verläuft demnach bei 1,4-Lactonen mit geringer Stereoselektivität hinsichtlich der Konfiguration an der Doppelbindung, während bei einem 1,5-Lacton eine bessere Stereokontrolle beobachtet wurde. Obwohl die Reaktion bisher im wesentlichen auf bicyclische

[*] Dr. Y. Chapleur, Dr. M. Lakhrissi
Laboratoire de Méthodologie et Synthèse Enantiospécifique de Biomolécules,
associé au CNRS
Institut Nancéen de Chimie Moléculaire
Université Henri Poincaré-Nancy I
B.P. 239, F-54506 Vandœuvre (Frankreich)
Telefax: Int. + 83912355
E-mail: ychapeau@msech.u-nancy-fr