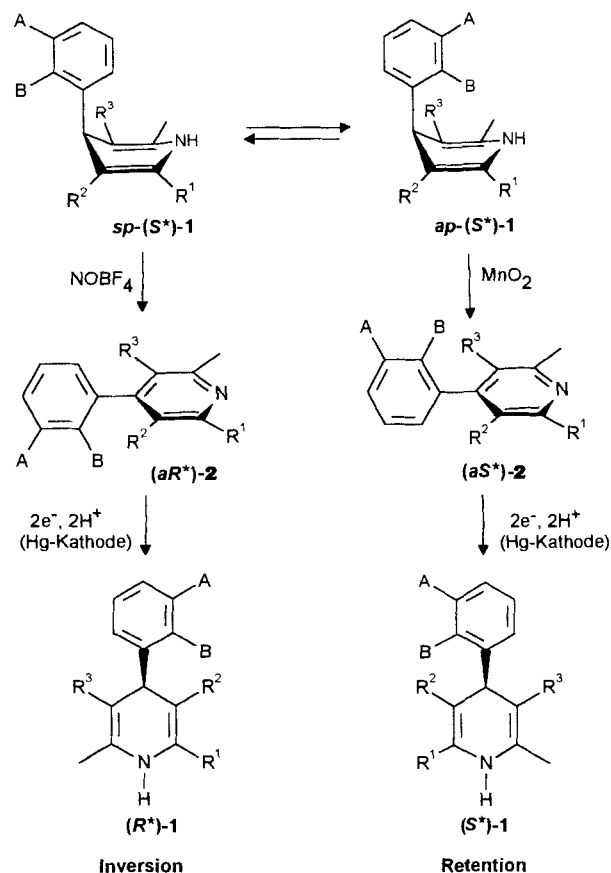


- [3] a) W. Spevak, J. O. Nagy, D. H. Charych, M. E. Schaefer, J. H. Gilbert, M. D. Bednarski, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1146; b) J. O. Naggy, P. Wang, J. H. Gilbert, M. E. Schaefer, T. G. Hill, M. R. Callstrom, M. D. Bednarski, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 4501; c) C. R. Bertozzi, D. G. Cook, W. R. Kobertz, F. Gonzalez-Scarano, M. D. Bednarski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10639; d) C. R. Bertozzi, M. D. Bednarski, *ibid.* **1992**, *114*, 5543; e) C. R. Bertozzi, P. D. Hoepflich, M. D. Bednarski, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6092; f) C. R. Bertozzi, M. D. Bednarski, *Carbohydr. Res.* **1992**, *223*, 243.
- [4] a) H. Kessler, V. Wittmann, M. Kock, M. Kottenhahn, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 874; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 902; b) R. R. Schmidt, H. Dietrich, *ibid.* **1991**, *103*, 1348 bzw. **1991**, *30*, 1328; c) J. N. BeMiller, M. P. Yadav, V. N. Kalabokis, R. W. Myers, *Carbohydr. Res.* **1990**, *200*, 111.
- [5] a) X. Wang, P. H. Gross, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1201; b) J. M. Tronchet, M. Balkadjian, G. Zosimo-Landolfo, F. Barbalat-Rey, P. Lichte, A. Ricca, I. Komaromi, G. Bernardinelli, M. Geoffroy, *J. Carbohydr. Chem.* **1995**, *14*, 17.
- [6] a) K. J. Kaur, O. Hindsgaul, *Carbohydr. Res.* **1992**, *226*, 219; b) K. N. Drew, P. H. Gross, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 6113.
- [7] a) U. Hacksell, G. D. Daves, Jr., *Prog. Med. Chem.* **1985**, *22*, 1; b) K. M. Valant-Vetschera, *Bot. Rev.* **1985**, *51*, 1; c) P. Tan, C.-Y. Hou, Y.-L. Liu, L.-J. Lin, G.-A. Cordell, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7130.
- [8] a) M. H. D. Postema, *C-Glycoside Synthesis*, CRC Press, **1995**; b) P. C. Tang, D. E. Levy, *Chemistry of C-Glycosides*, Elsevier, **1995**; c) G. Casiraghi, F. Zanardi, G. Rassu, P. Spanu, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1677; d) C. Jaramillo, S. Knapp, *Synthesis* **1994**, *1*; e) M. H. D. Postema, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 8545; f) J. Herscovici, K. Antonakis, *Studies in Natural Products Chemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: Atta-ur-Rahman), Elsevier, Amsterdam, **1992**, S. 337.
- [9] a) P. D. Pouilly, A. Chenede, J.-M. Mallet, P. Sinaÿ, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 256; b) *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 8065; c) P. D. Pouilly, B. Vauzeilles, J.-M. Mallet, P. Sinaÿ, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2* **1991**, *313*, 1391; d) P. Sinaÿ, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *95–96*, 89.
- [10] a) D. Mazeas, T. Skrydstrup, J.-M. Beau, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 909; b) D. Mazeas, T. Skrydstrup, O. Doumeix, J.-M. Beau, *ibid.* **1994**, *106*, 1457 bzw. **1994**, *33*, 1383.
- [11] a) O. Frey, M. Hoffmann, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2026; b) O. Frey, M. Hoffmann, V. Wittmann, H. Kessler, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 2060; c) V. Wittmann, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1091.
- [12] R. Yoneda, S. Harusawa, T. Kurihara, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3681.
- [13] S. Araki, M. Hatano, H. Ito, Y. Butsugan, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 329.
- [14] a) H. Kondo, Y. Ichikawa, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8748; b) M. M. Sim, H. Kondo, C.-H. Wong, *ibid.* **1993**, *115*, 2260; c) H. Kondo, S. Aoki, Y. Ichikawa, R. L. Halcomb, H. Ritzén, C.-H. Wong, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 864.
- [15] S.-I. Hashimoto, T. Honda, S. Ikegami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 685.
- [16] D. L. Boger, T. Honda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5647.
- [17] Übersichtsartikel: a) G. A. Molander, C. R. Harris, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307; b) T. Imamoto, *Lanthanides in Organic Synthesis*, Academic Press, **1994**; c) G. A. Molander in *Organic Reactions*, Vol. 46 (Hrsg.: L. A. Paquette), John Wiley, **1994**, S. 211; d) D. P. Curran, T. L. Fevig, C. P. Jasperse, M. L. Totten, *Synlett* **1992**, 943; e) J. L. Namy, J. Collin, C. Bied, H. B. Kagan, *ibid.* **1992**, 733; f) G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29.
- [18] D. Rouzaud, P. Sinaÿ, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1353.



Schema 1.

symmetrisch substituierten DHPs von der Konfiguration des stereogenen C4-Kohlenstoffatoms ab, das entscheidend dafür ist, ob die Verbindung calciumantagonistisch oder calciumagonistisch wirkt^[1c]. Ein stereoselektiver Zugang zu dieser Verbindungsklasse ist daher besonders wichtig. Bisher bekannte enantioselektive Synthesen^[1c] sind nur selten allgemein anwendbar, so daß oft eine Racemattrennung über diastereomere Derivate durchgeführt werden muß. Hierbei fallen 50% des falschen Enantiomers an, für das keine Verwendung besteht. Wir suchten daher nach einem Weg, der die Umwandlung des falschen DHP in das richtige ermöglicht.

DHPs können mit einer Vielzahl von Methoden zu Pyridinen oxidiert werden^[2, 3]. Der stereochemische Verlauf der Oxidation ist allerdings noch nicht untersucht worden. Die so zugänglichen 4-Arylpyridine sind für eine Inversion der Konfiguration von **1** gut geeignet, da sie bei passendem Substitutionsmuster die chirale Information des DHP in Form von Atropisomeren konservieren können. Führt man im nächsten Schritt eine Reduktion des 4-Arylpyridins zum DHP durch, kann eine Induktion erzielt werden. Unter den bekannten Methoden zur Reduktion^[2–6] von Pyridinen zu DHPs wählten wir die elektrochemische, kathodische Reduktion^[5, 6]. Als heterogene Reaktion scheint sie für die Durchführung einer stereokontrollierten Reduktion besonders vorteilhaft^[7, 8] und ist darüber hinaus unter dem Gesichtspunkt der Atomökonomie am effizientesten. Wir beschreiben hier den stereochemischen Verlauf der Oxidations- und Reduktionsreaktion von 4-Aryl-DHPs bzw. -pyridinen.

DHPs **1** können in zwei rotameren Formen vorliegen (Schema 1): der synperiplanaren (*sp*) und der antiperiplanaren (*ap*). Die *sp*-Form ist im festen und gelösten Zustand bei weitem am häufigsten vertreten^[9] und wurde durch Röntgenstrukturan-

Inversion optisch aktiver Dihydropyridine durch Oxidation und Elektroreduktion**

Alexander Straub* und Axel Goehrt

Dihydropyridine (DHPs) **1** haben als Calciumkanal-Liganden in der Herz-Kreislauf-Therapie große Bedeutung erlangt (Schema 1)^[1]. Die pharmakologische Aktivität hängt bei un-

[*] Dr. A. Straub
Bayer AG
PH-R-CF Chemisch-Wissenschaftliches Laboratorium
Pharma-Forschungszentrum
D-42096 Wuppertal
Telefax: Int. +202/364061
E-mail: debayeak@ibmmail.com
Dr. A. Goehrt
Bayer AG
Zentrale Forschung (Abteilung Strukturforchung)
D-51368 Leverkusen

[**] Wir danken Dr. R. Grosser für die Enantiomerentrennung, Dr. V. Muschalek für die Enantiomerenanalytik und Dipl.-Ing. H. Gieven für die technische Unterstützung.

Tabelle 1. Untersuchte Verbindungen.

1, 2	A	B	R ¹	R ²	R ³
a [10]	CN	Cl	Me	CO ₂ (CH ₂) ₂ OMe	CO ₂ iPr
b [11]	H	Me	-CH ₂ OCO-		CO ₂ iPr
c	H	CH ₂ CH ₂ Ph	-CH ₂ OCO-		CO ₂ Et
d [11]	H	SCH ₂ Ph	-CH ₂ OCO-		CO ₂ Et
e [11]	H	SCH ₂ CH ₂ Ph	-CH ₂ OCO-		CO ₂ Et
f [12]	-COCH=C(Ph)-S-		-CH ₂ OCO-		CO ₂ Et
g	H	SCH ₂ CH ₂ Ph	-CH ₂ OCO-		COOH

lyse auch bei einigen der hier eingesetzten DHPs (Tabelle 1) festgestellt. Wir vermuteten daher, daß bei Oxidation mit Mangandioxid aus der *sp*-Form des DHP (–)-(S)-**1e**, dessen absolute Konfiguration am gut kristallisierenden Derivat (–)-(S)-**1g** (*sp*-Rotamer)^[24] bestimmt wurde, das Atropisomer (*aR*)-**2e** entstehen müßte. Der *ortho*-Arylrest schirmt die eine Seite des Moleküls so ab, daß eine elektrochemische Reduktion bevorzugt von der anderen unter Bildung des invertierten (*R*)-DHP-Enantiomers erfolgen sollte. Unerwarteterweise wurde mit Mangandioxid in hoher optischer Ausbeute das Atropisomer (+)-(a*S*)-**2e** gebildet, dessen absolute Konfiguration durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurde^[24]. Dies bedeutet, daß die Mangandioxid-Oxidation aus der thermodynamisch ungünstigeren *ap*-Form erfolgt sein mußte. Offensichtlich ist für die Kinetik der Oxidation die freie Zugänglichkeit des H 4-Wasserstoffatoms entscheidend. Wir untersuchten daraufhin an (–)-(S)-**1d** den Einfluß unterschiedlicher Oxidationsmittel (darunter solcher mit Einzelelektronenübertragungsmechanismus und solcher mit hydridartigem Mechanismus) auf das Atropisomenverhältnis von **2d** (Tabelle 2). Hierbei fiel auf, daß das Atro-

Tabelle 2. Oxidation von (–)-(S)-**1d** zu **2d** mit unterschiedlichen Oxidationsmitteln und erhaltene Atropisomen- sowie Enantiomerenverhältnisse (in %).

Oxidationsmittel	Atropisomenverhältnis (–)- 2 : (+)- 2d	ee
K ₃ [Fe(CN) ₆]/K ₂ CO ₃ [14]	2.0:98.0	96.0
MnO ₂ [13]	3.0:97.0	94.0
Methylacridiniumiodid [15]	6.1:93.9	87.8
KMnO ₄ /Montmorillonit in CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O [16]	9.0:91.0	83.0
Chloranil [17]	23.0:77.0	54.0
KMnO ₄ /Montmorillonit in Benzol [16]	25.9:74.1	48.0
Iodosobenzoldiacetat in CH ₃ CN	28.6:71.4	42.8
Cer(IV)-ammoniumnitrat [18]	39.5:70.5	31.0
HNO ₃ (verdünnt)	35.0:65.0	30.0
NaNO ₂ /Eisessig [19]	45.0:55.0	10.0
Cu(NO ₃) ₂ /Montmorillonit in CHCl ₃ [20]	59.0:41.0	18.0
Pt-Anode [21]	76.2:23.8	52.4
HNO ₃ (65proz.)/CHCl ₃	94.3:5.7	88.6
NO ₂ BF ₄ in CH ₃ CN	95.0:5.0	90.0
NOBF ₄ in CH ₃ CN [22]	97.2:2.8	94.4

pisomenverhältnis bei Oxidation mit konzentrierter Salpetersäure umgekehrt zu dem mit Mangandioxid war. Da wir mit verdünnter Salpetersäure und in situ hergestelltem Stickstoffmonoxid dieses günstige Verhältnis nicht erhielten, war vermutlich das in stark saurer Lösung vorliegende Nitronium-Ion für die Selektivität verantwortlich. Dies konnten wir durch Verwendung von Nitronium- und Nitrosoniumtetrafluoroborat belegen (Tabelle 2). Mit NOBF₄ wird selektiv das *sp*-DHP-Rotamer von (S)-**1e** zum gewünschten Atropisomer (*aR*)-**2e** oxidiert (Tabelle 3). Diese hohe Selektivität, die umgekehrt zu der der Mangandioxid-Oxidation ist, spiegelt den elektrophilen Charakter

des Nitrosonium-Ions wider und ist auf einen anderen Oxidationsmechanismus als dem mit Mangandioxid zurückzuführen^[19, 22]. Es ist denkbar, daß sich aus den mit NOBF₄ erhaltenen Atropisomenverhältnissen der im DHP-Rotameren-gleichgewicht vorliegende *sp*-Anteil bestimmen läßt^[9c, h].

Um das invertierte DHP aus dem richtigen atropisomeren Pyridinderivat herzustellen, wurde dieses an der Quecksilberkathode in einer geteilten Elektrolysezelle reduziert. Die voltammetrische Messung ergab Halbstufenpotentiale im Bereich von –1.6 bis –1.7 V. Die H-Anlagerung an den Pyridinring erfolgt von der sterisch weniger gehinderten Seite (Tabelle 3). Die er-

Tabelle 3. Atropisomenverhältnisse der Pyridine **2** nach Oxidation von **1** mit MnO₂ oder NOBF₄ und Enantiomerenverhältnisse der Dihydropyridine **1** nach Elektroreduktion von **2**.

1	S* : R* [b]	Oxidans	Atropisomenverhältnis (2) [b]	S* : R* (1) [a, b]
a	100:0	MnO ₂	98.0:2.0	61.0:39.0 (<i>R</i> : <i>S</i>)
	0:100	NOBF ₄	46.3:53.7	
b	100:0	MnO ₂	16.0:84.0	46.0:54.0
	0:100	NOBF ₄	20.8:79.2	47.0:53.0
c	99.7:0.3	NOBF ₄	22.4:77.6	35.0:65.0
	99.7:0.3	MnO ₂	95.7:4.3	80.4:19.6
d	100:0	MnO ₂	3.0:97.0	90.3:9.7 (<i>S</i> : <i>R</i>)
	97.3:2.7	NOBF ₄	96.0:4.0	4.6:95.4
	0:100	NOBF ₄	2.3:97.7	
e	98.7:1.3	MnO ₂	1.3:98.7 (<i>aR</i> : <i>aS</i>)	
	98.7:1.3	NOBF ₄	98.0:2.0	
	0:100	MnO ₂	98.8:1.2	16.3:83.7 (<i>S</i> : <i>R</i>)
	0:100	NOBF ₄	2.9:97.1	89.5:10.5
f	100:0	MnO ₂ bei 0°C	0.5:99.5 (<i>aR</i> : <i>aS</i>)	nicht chemo-
	100:0	MnO ₂ bei 200°C	6.0:94.0	selektiv (<i>S</i> : <i>R</i>)

[a] Nach Elektroreduktion von **2**. [b] Der Anteil des zuerst von der chiralen Phase eluierenden Enantiomers ist jeweils zuerst angegeben (alle Angaben in %); röntgenographisch ermittelte absolute Konfigurationen sind in Klammern angegeben.

wartete deutliche Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des Benzol-*ortho*-Substituenten ist gut erkennbar: Während z. B. der Benzylthioester (**1d**) sowohl bei der Oxidation als auch bei der Reduktion sehr gute Selektivitäten liefert, wurde für den Methylrest (**1b**) bei der Oxidation eine mäßige und bei der elektrochemischen Reduktion fast keine Selektivität erzielt.

Erstmals konnten sowohl die Inversion der Konfiguration als auch die Racemisierung optisch aktiver Dihydropyridine durchgeführt werden. Wegen der Bedeutung von DHPs auf dem Wirkstoffsektor sind weitere Arbeiten mit anderen Oxidationsmethoden und die Untersuchung von Substituenteneinflüssen geplant.

Experimentelles

Die Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse erfolgte mit HPLC in der Regel an der chiralen Phase Chiralcel OD-H (5 µm Partikelgröße; mobile Phase: 85 % *n*-Heptan und 15 % einer Mischung aus 1 % Wasser und 2 % Trifluoressigsäure in Ethanol). Die freien DHP-Carbonsäuren (z. B. **1g**), die durch präparative chirale Chromatographie in die beiden Enantiomere getrennt wurden [23], ließen sich mit Ethyliodid in DMF unter Zusatz von Cäsiumfluorid in die chiralen Ester **1a–f** überführen.

Oxidation von (–)-**1d** zu (+)-**2d** mit Mangandioxid: (–)-**1d** (3.3 mmol, $[\alpha]_D^{20} = -45.1$, $c=0.93$ in DMSO) wurde in 150 mL Chloroform gelöst, mit 5.73 g Mangandioxid (Merck-Schuchardt, gefällt, aktiv, zur Synthese) versetzt und im Ultraschallbad behandelt. Nach Absaugen und Entfernen des Lösungsmittels wurde (+)-**2d** (89 % Ausb., $[\alpha]_D^{20} = +51.35$, $c=0.56$ in CHCl₃) erhalten.

Oxidation von (–)-**1d** zu (–)-**2d** mit Nitrosoniumtetrafluoroborat: (–)-**1d** (9.5 mmol) wurde in 200 mL Acetonitril mit einer Lösung von 10.3 mmol Nitrosoniumtetrafluoroborat in 200 mL Acetonitril versetzt. Nach 4 h wurde im Vakuum eingengt, der Rückstand in Toluol/Essigester gelöst und mit wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung ca. 12 h gerührt. Die organische Phase wurde einge-

dampft und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Die Ausbeute an (–)-**2d** betrug 80% ($[\alpha]_D^{20} = -48.72$, $c=0.77$ in CHCl_3).

Kathodische Reduktion von (–)-**2d** zu (+)-**1d**: Eine durch ein Glasfritten-diaphragma geteilte Elektrolysezelle mit Quecksilberpoolkathode, Pt-Anode und Ag/AgCl-Referenzelektrode enthielt im Kathodenraum eine Lösung von 0.72 mmol (–)-**2d** und 1.1 g Tetraethylammoniumtetrafluorborat in 50 mL Methanol unter Argon und im Anodenraum die gleiche Lösung ohne Substrat. Es wurde bei 10 bis 20 mA (–1.6 bis –2 V) elektrolysiert, bis dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr festgestellt werden konnte. Die Lösung aus dem Kathodenraum wurde im Vakuum teilweise eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und der Niederschlag (**1**) abgesaugt. Nach Chromatographie an Kieselgel wurde (+)-**1d** in 83% Ausbeute erhalten ($[\alpha]_D^{20} = +46.8$, $c=1.0$ in DMSO). Das eingesetzte Quecksilber wurde mit Methanol gewaschen und wiederverwendet.

Eingegangen am 16. Juli 1996 [Z 8970]

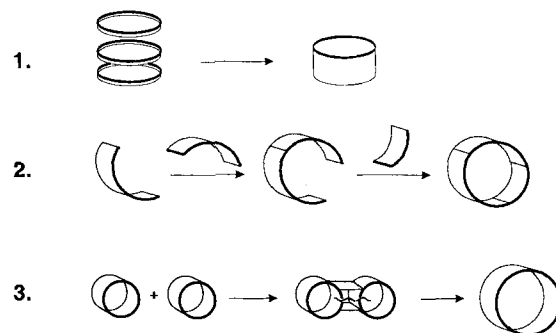
Stichworte: Atropisomerie • Elektrochemie • Konfigurationsumkehr • Pyridinderivate • Synthesemethoden

- [1] a) F. Bossert, H. Meyer, E. Wehinger, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 762; b) D. J. Triggie, D. A. Langs, R. A. Janis, *Med. Res. Rev.* **1989**, 9, 123; c) S. Goldmann, J. Stoltefuß, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1559.
- [2] a) U. Eisner, J. Kuthan, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 1; b) A. Sausins, G. Duburs, *Heterocycles* **1988**, 27, 291.
- [3] D. M. Stout, A. I. Meyers, *Chem. Rev.* **1982**, 82, 223.
- [4] Kyoto Pharm. Ind. KK, JP 312299, **1991**.
- [5] J. E. Toomey, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1984**, 37, 167.
- [6] a) G. Abou-Elenien, J. Rieser, N. Ismail, K. Wallenfels, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 386; b) E. Schmidt, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, **1990**; c) J. E. O'Reilly, P. J. Elving, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7941; d) J. Nadra, H. Giradinovitch, M. Devand, *J. Chem. Res. (S)*, **1983**, 192; e) V. Kadis, G. Duburs, J. Stradins, J. Uldriks, *Khim. Geterosikl. Soedin.* **1978**, 641 [*Chem. Abstr.* **1978**, 89, 107457u]; f) J. N. Burnett, A. L. Underwood, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1154.
- [7] T. Nonaka in *Organic Electrochemistry* (Hrsg.: H. Lund, M. M. Baizer), Marcel Dekker, New York, **1991**, S. 1131–1195.
- [8] E. Wehinger, *Abstracts der 5th Intern. Conf. Org. Synthesis*, Freiburg, **1984**, S. 122.
- [9] a) G. Rovnyak, N. Andersen, J. Gougoutas, A. Hedberg, S. D. Kimball, M. Malley, S. Moreland, M. Porubcan, A. Pudzianowski, *J. Med. Chem.* **1988**, 31, 936; b) S. Goldmann, W. Geiger, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 302; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 301; c) U. Rose, *Chem. Ztg.* **1989**, 113, 85; d) H.-D. Hölte, S. Marrer, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **1987**, 1, 23; e) G. Rovnyak, N. Andersen, J. Gougoutas, A. Hedberg, S. D. Kimball, M. Malley, S. Moreland, M. Porubcan, A. Pudzianowski, *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 2521; f) D. A. Langs, P. D. Strong, D. J. Triggie, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **1990**, 4, 215; g) R. Fossheim, *Acta Chem. Scand. B* **1987**, 41, 581; h) R. B. Palmer, N. H. Andersen, *Tetrahedron* **1996**, 52, 9665.
- [10] H. Meier, W. Hartwig, B. Junge, R. Schohe-Loop, Z. Gao, B. Schmidt, M. de Jong, T. Schuurman (Bayer AG), EP 657430, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, 123, 83217].
- [11] G. Francowiak, H. Böhshagen, F. Bossert, S. Goldmann, H. Meyer, E. Wehinger, J. Stoltefuß, M. Schramm, G. Thomas, R. Towart (Bayer AG), DE 3130041, **1981** [*Chem. Abstr.* **1983**, 98, 198038].
- [12] S. Goldmann, F. Bossert, M. Schramm, G. Thomas, R. Gross (Bayer AG), DE 3311003, **1983** [*Chem. Abstr.* **1985**, 102, 45915].
- [13] J. J. Vanden Eynde, F. Deflosse, A. Mayence, Y. Van Haverbeke, *Tetrahedron* **1995**, 51, 6511.
- [14] M. E. Brewster, J. J. Kaminski, Z. Gabanyi, K. Czako, A. Simay, N. Bodor, *Tetrahedron* **1989**, 45, 4395, zit. Lit.
- [15] D. D. Tanner, A. Kharrat, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1646.
- [16] J. J. Vanden Eynde, R. D'Orazio, Y. Van Haverbeke, *Tetrahedron* **1994**, 50, 2479.
- [17] S. H. Rosenberg, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 56.
- [18] J. R. Pfister, *Synthesis* **1990**, 689.
- [19] B. Loev, K. M. Snader, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1914.
- [20] M. Balogh, I. Hermecz, Z. Mészáros, P. Laszlo, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 2270.
- [21] K. Ueno, T. Umeda, *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, 40, 1376.
- [22] T.-L. Ho, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 3097.
- [23] U. Schwartz, R. Grosser, K. E. Piejko, B. Bömer, D. Arlt (Bayer AG), DE 3532356, **1987**.
- [24] Die kristallographischen Daten (ohne Störfaktoren) von (–)-(S)-**1g** und von (+)-(aS)-**2e** wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-117“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcryst.cam.ac.uk).

Ringerweiterungsmetathese von Tetradehydrodianthracen – Synthese und Struktur eines röhrenförmigen, vollständig durchkonjugierten Kohlenwasserstoffs**

Stefan Kammermeier, Peter G. Jones und Rainer Herges*

Es gibt drei Möglichkeiten, röhrenförmige Moleküle^[1] zu synthetisieren (Schema 1): 1. durch Stapeln von Ringen, wie es erfolgreich mit Cyclodextrinen^[2], Cyclopeptiden^[3] und mit



Schema 1. Drei Ansätze zur Herstellung röhrenförmiger Moleküle.

cyclischen Kohlenwasserstoffen^[4] durchgeführt wurde und wie vermutlich auch Nanoröhren im Gleichstromlichtbogen^[5] und bei der Chemical Vapor Deposition (CVD) von C-haltigen Gasen^[6] gebildet werden; 2. durch das Zusammenfügen vorgefertigter konvexer Teilstücke (vgl. z.B. die Herstellung von 12[Collaren] durch Stoddart et al.^[7] und von bandförmigen Cyclophanen durch Vögtle et al.^[8,9]). Wir haben einen dritten Ansatz gewählt, der auf einer Ringerweiterungsmetathese^[10] beruht und mit der Bildung einer großen Blase durch Vereinigung zweier kleiner vergleichbar ist.

Als Ausgangsverbindung wurde Tetradehydrodianthracen (TDDA)^[11] **1** verwendet, da es eine für die Synthese eines röhrenförmigen Moleküls geeignete Struktur aufweist und durch seine extrem hohe Spannenergie die treibende Kraft für eine Metathese liefert (und diese in Richtung Ringerweiterung dirigiert). In früheren Arbeiten wurde die Reaktivität von TDDA gegenüber Elektrophilen^[12], Nucleophilen^[13] und in Diels-Alder-Reaktionen^[14] untersucht. Photochemisch induzierte Metathesen sind mit Ethen, Propen, cyclischen Alkenen und sogar mit Benzol möglich^[15]. Die Metathese unter Dimerisierung gelang allerdings erst nach zahlreichen Variationen der Reaktionsbedingungen durch Photolyse einer Suspension von TDDA in Benzol in einer Quarzapparatur (Schema 2).

In homogener Benzol-Lösung werden nur sehr geringe Mengen Dimerisierungsprodukt erhalten; es überwiegt die bekannte Metathese mit dem Lösungsmittel. In anderen Lösungsmitteln, wie Toluol und Hexan, erfolgt hauptsächlich Wasserstoffübertragung und Ringöffnung zu Bianthryl. Offensichtlich sind die

[*] Prof. Dr. R. Herges, Dipl.-Chem. S. Kammermeier
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
Telefax: Int. +531/391-5388
E-mail: r.herges@tu-bs.de

Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für S. K.) gefördert.