

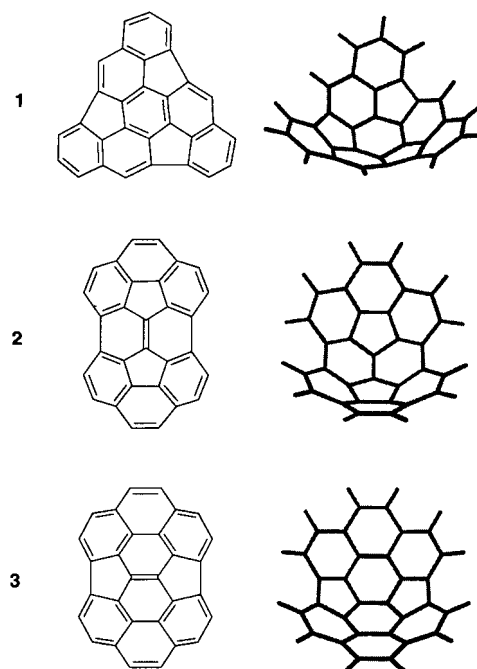
- [1] P. Ortiz de Montellano, *Cytochrome P450. Structure, Mechanism, and Biochemistry*, 2. Aufl., Plenum, New York, 1995.
- [2] M. Feilisch, J. S. Stamler, *Methods in Nitric Oxide Research*, Wiley, Chichester, 1996.
- [3] a) S. L. Neidleman, J. Geigert, *Biohalogenation: Principles, Basic Roles and Applications*, Ellis Horwood, Chichester, 1984; b) B. W. Griffin, *Peroxidases Chem. Biol.* 1992, 85–137; c) M. C. R. Franssen, *Biocatalysis* 1994, 10, 87–111.
- [4] B. Stäubli, H. Fretz, U. Piantini, W.-D. Woggon, *Helv. Chim. Acta* 1987, 70, 1173–1193.
- [5] a) H. I. Liu, M. Sono, S. Kadkhodayan, L. P. Hager, B. Hedman, K. O. Hodgson, J. H. Dawson, *J. Biol. Chem.* 1995, 270, 10544–10550; b) O. Forrer, H. Aissaoui, S. Ghirlanda, S. Matile, W.-D. Woggon, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] a) T. L. Poulos, B. C. Finzel, I. C. Gunsalus, G. C. Wagner, J. Kraut, *J. Biol. Chem.* 1985, 260, 16122–16130; b) T. L. Poulos, B. C. Finzel, A. J. Howard, *Biochem.* 1986, 25, 5314–5322.
- [7] M. Sundaramoorthy, J. Turner, T. L. Poulos, *Structure* 1995, 3, 1367–1377.
- [8] D. R. Morris, L. P. Hager, *J. Biol. Chem.* 1966, 241, 1763–1768.
- [9] W.-D. Woggon, *Top. Curr. Chem.* 1996, 184, 39–96.
- [10] a) R. D. Libby, A. L. Shedd, A. Phipps, T. M. Beachy, S. M. Gerstberger, *J. Biol. Chem.* 1992, 267, 1769–1775; b) H. B. Dunford, A.-M. Lambeir, M. A. Kashem, M. Pickard, *Arch. Biochem. Biophys.* 1987, 252, 292–302.
- [11] B. Walter, K. Ballschmitter, *Fresenius J. Anal. Chem.* 1992, 342, 827–833.
- [12] a) K. K.-C. Liu, C.-H. Wong, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 3748–3750; b) H. Fu, H. Kondo, Y. Ichikawa, G. C. Look, C.-H. Wong, *ibid.* 1992, 57, 7265–7270.
- [13] J. H. Dawson, M. Sono, *Chem. Rev.* 1987, 87, 1255–1276.
- [14] J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 1427–1439.
- [15] Y. Tamura, L. C. Chen, M. Fujita, Y. Kita, *Chem. Pharm. Bull.* 1982, 30, 1257–1262.
- [16] H. Aissaoui, S. Ghirlanda, C. Gmür, W.-D. Woggon, *J. Mol. Catal.* 1996, 113, 393–402.
- [17] A. Osuka, B. L. Liu, K. Maruyama, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 3582–3585.
- [18] T. Inaba, I. Umezawa, M. Yuasa, T. Inoue, S. Mihashi, H. Itokawa, K. Ogura, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 2957–2958.
- [19] T. Egawa, H. Shimada, Y. Ishimura, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1994, 201, 1464–1469.
- [20] R. Chiang, T. Rand-Meir, R. Makino, L. P. Hager, *J. Biol. Chem.* 1976, 251, 6340–6346.
- [21] F. S. Brown, L. P. Hager, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 719–720.
- [22] G. Labat, B. Meunier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1414–1416.
- [23] H.-A. Wagenknecht, W.-D. Woggon, unveröffentlichte Ergebnisse.

Neue Synthesen von drei schalenförmigen aromatischen C₃₀H₁₂-Kohlenwasserstoffen**

Stefan Hagen, Matthew S. Bratcher, Mark S. Erickson, Gerhard Zimmermann und Lawrence T. Scott*

Schalenförmige polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) ziehen gegenwärtig verstärkt die Aufmerksamkeit auf sich, da sie die fehlenden Glieder sind zwischen den gewöhnlichen planaren PAKs und den stark gespannten, polyedrischen Fullerenen.^[1] Bei unseren Untersuchungen zur Herstellung von

PAKs mit der Flash-Vakuum-Pyrolyse (FVP)^[2] haben wir eine kurze Synthese für die drei isomeren, schalenförmigen C₃₀H₁₂-PAKs **1**, **2** und **3** entwickelt.^[3] Die Kohlenstoffgerüste der Buckybowls **1** und **2** entsprechen exakt Ausschnitten der Oberfläche von Fulleren-C₆₀; sie wurden von Rabideau et al.^[4, 5] in für NMR-spektroskopische Untersuchungen ausreichenden Mengen synthetisiert. Im Unterschied zu **1** und **2** weist das bisher unbekannte schalenförmige **3** eine Struktur auf, die nicht in Fullerenen <C₇₈ auftritt.^[6] Hier werden drei neue Synthesen für **1–3** beschrieben.

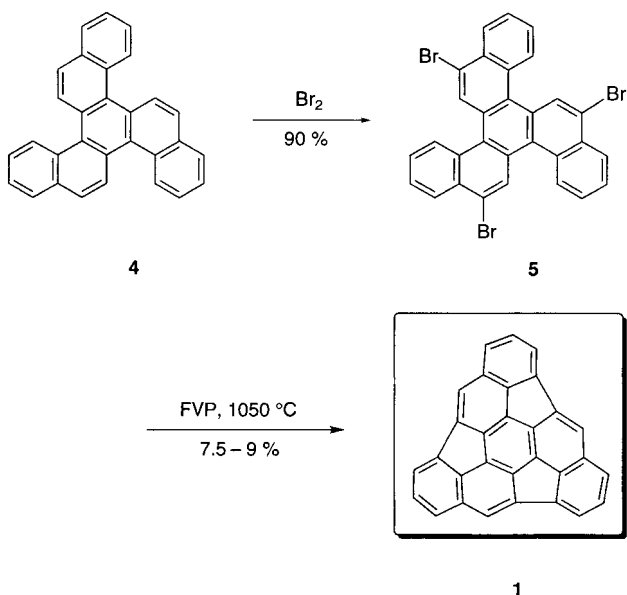


Ein geeignetes Edukt für **1** ist der C₃₀H₁₈-PAK **4**, der die C₃-Symmetrie von **1** aufweist und in vier Stufen in Multigramm-Mengen zugänglich ist.^[7] Frühere Versuche, **1** direkt durch FVP von **4** bei 1100 °C zu erhalten,^[8] führten zu der Erkenntnis, daß gespannte, schalenförmige PAKs durch eine unkatalysierte Cyclodehydrierung von Arenen nur in geringen Ausbeuten^[9, 10] oder, wie im Falle von **1**, nicht zugänglich sind. Aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, die an den für die Cyclisierung vorgesehenen Kohlenstoffatomen durch Bromatome substituiert sind, konnten wir erst kürzlich die schalenförmigen Arene Dibenzo[*a,g*]corannulene und Diindenofluorene[1,2,3,4-*defg*;1',2',3',4'-*mnp*]chrysen synthetisieren.^[2b] Die aromatischen Edukte spalten bei höherer Temperatur die schwach gebundenen Bromatome ab (C-Br-Homolyse), so daß die reaktiven Radikalzentren spezifisch an den für die nachfolgende Cyclisierung erforderlichen Positionen entstehen.^[11] Um die auf der Cyclisierung von Arylradikalen basierende Strategie zur Synthese von **1** zu nutzen, wurde **4** mit Br₂ (9 Äquiv., siedendes Chlorbenzol, 1 h) selektiv zu 6,12,18-Tribrombenzo[*c*]naphtho[2,1-*p*]chrysen **5** (90%, Schema 1) umgesetzt.^[12] Für die Bromierung war ein hochsiedendes Lösungsmittel notwendig, um die sehr wenig löslichen mono- und dibromierten Intermediate bis zur Beendigung der Reaktion in Lösung zu halten.

Das gebildete Tribromid **5** wurde in Mengen bis zu 1.0 g durch FVP (1050 °C, 1.5 Torr, N₂ als Trägergas)^[13] zu **1**^[15] umgesetzt, das durch Säulenchromatographie (Al₂O₃, Hexan/Toluol-Gradient) in Ausbeuten von 7.5–9% aus den Pyrolysaten isoliert wurde. So konnten ca. 50 mg **1** pro Pyrolyseversuch aus

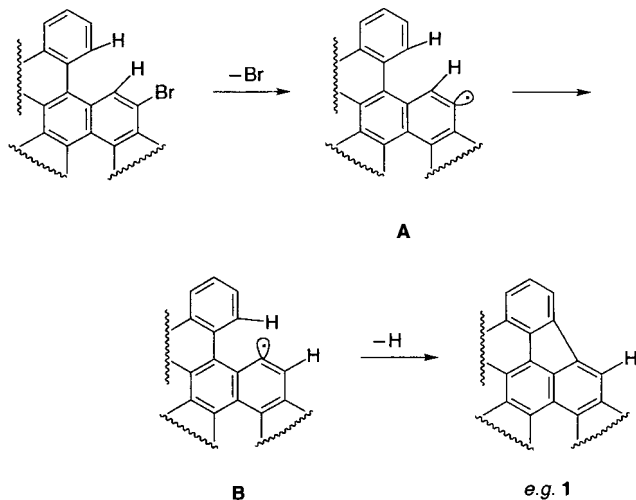
[*] Prof. Dr. L. T. Scott, Dr. S. Hagen, M. S. Bratcher
Department of Chemistry, Merkert Chemistry Center Boston College
Chestnut Hill, MA 02167-3860 (USA)
Telefax: Int + 617/552-2217
E-mail: lawrence.scott@bc.edu
Prof. Dr. M. S. Erickson
Department of Chemistry, University of Mississippi
University, MS 38677 (USA)
Prof. Dr. G. Zimmermann
Institut für Technische Chemie der Universität
D-04303 Leipzig

[**] Diese Arbeit wurde durch das U. S. Department of Energy, die National Science Foundation und das Office of Naval Research gefördert sowie durch ein Postdoktorandenstipendium des Deutschen Akademischen Auslandsdiensts für Dr. S. Hagen unterstützt.



Schema 1. Reaktion von **4** [7] zum chiralen $\text{C}_{30}\text{H}_{12}$ -PAK **1** (FVP = Flash-Vakuum-Pyrolyse).

dem leicht zugänglichen Edukt **5** erhalten werden. Die Bildung von **1** aus **5** erfolgt wahrscheinlich durch schrittweise Abspaltung der Bromatome, wobei zunächst Arylradikale vom Typ **A** entstehen (Schema 2). Die Radikale vom Typ **A** lagern sich durch 1,2-Verschiebung der sterisch gehinderten H-Atome von jeweils benachbarten Fjord-Regionen in Radikale vom Typ **B**

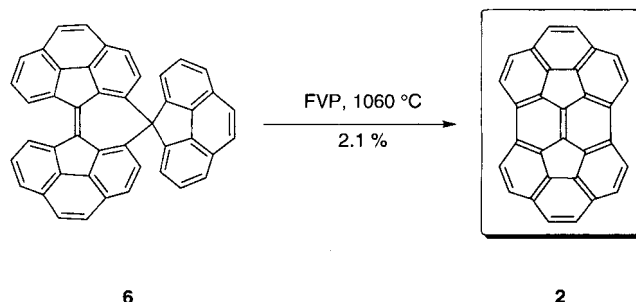


Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die Cyclisierung in Schema 1; nach 1,2-H-Verschiebung und Wasserstoffabspaltung entsteht aus **A** z. B. **1**.

um, die energetisch begünstigt sind und eine sterisch weniger beanspruchte Fjord-Region aufweisen. Das Ergebnis dieser Schritte ist die Bildung von reaktiven Radikalzentren an den für den Ringschluß vorgesehenen Positionen und eine Verringerung des Abstands zwischen den C-Atomen, zwischen denen die neue Bindung geknüpft wird. Dieses neue Verfahren wird zweifellos für die Synthese noch größerer PAKs angewendet werden, deren Kohlenstoffgerüste denen von Fullerenfragmenten entsprechen.

Als Edukt für die Herstellung des gekrümmten PAK **2** diente die Spiroverbindung **6**, die in drei Stufen aus dem kommerziell erhältlichen Cyclopenta[def]phenanthren in mäßiger Ausbeute

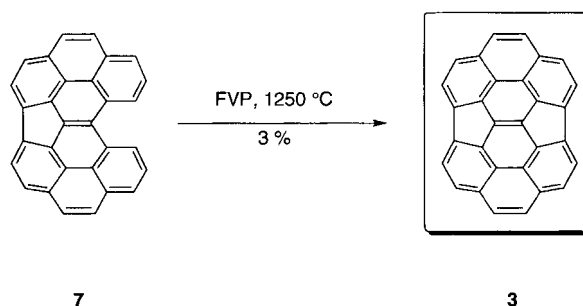
zugänglich ist.^[14] Es wurde angenommen, daß bei höheren Temperaturen eine Homolyse der $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^2)$ -Bindungen eintritt. Das bei der Spaltung des siebengliedrigen Ringes gebildete Diradikal sollte zur Cyclisierung unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringes fähig sein und so den Aufbau des Kohlenstoffgerüsts von **2** einleiten (Schema 3). Tatsächlich konnte das $\text{C}_{30}\text{H}_{12}$ -Fullerenfragment **2**^[4] aus den Produkten der FVP von **6**



Schema 3. Fragmentierung von **6** [14] zum $\text{C}_{30}\text{H}_{12}$ -[5,5]Fulvalen **2**.

(1060°C , 1.5 mbar, N_2 als Trägergas)^[13] durch Chromatographie (Al_2O_3 , Hexan/Toluol-Gradient) und Umkristallisation ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$) in einer Ausbeute von 2.1% isoliert werden.

Da uns kürzlich die Synthese des C_{60} -Fragments $\text{C}_{36}\text{H}_{12}$ durch dreifache thermische Cyclodehydrierung von Decacyclen ($1200\text{--}1300^\circ\text{C}$) gelang,^[10] nahmen wir die Untersuchungen zur Pyrolyse von Dibenzo[de,hi]fluoreno[2,1,9,8,7-*mno*pqr]-naphthacen **7** im Hinblick auf die Herstellung von **3** wieder auf. Im Unterschied zu früheren thermischen Umsetzungen von **7** bei Temperaturen bis zu 980°C ^[15] lieferte eine FVP bei 1250°C (0.5 mbar, N_2 als Trägergas)^[13] geringe Mengen eines neuen, roten Kohlenwasserstoffs (3%, isoliert), dem anhand der spektroskopischen Daten^[16] die Struktur von **3** zugeordnet wurde (Schema 4). Das C_{2v} -symmetrische **3** weist,



Schema 4. Cyclodehydrierung von **7** [15] zum schalenförmigen $\text{C}_{30}\text{H}_{12}$ -PAK **3**.

wie erwartet, ein sehr einfaches ^1H -NMR-Spektrum auf mit einem Singulett bei $\delta = 7.18$ und zwei Dubletts bei $\delta = 7.40$ und 7.47 ($J = 8.0$ Hz). Die vorgeschlagene Struktur wird darüber hinaus durch die ^{13}C -NMR- und die Massenspektren gestützt.^[16]

Es wurden neue, kurze Synthesen für die bekannten $\text{C}_{30}\text{H}_{12}$ -Fullerenfragmente **1** und **2** sowie erstmalig auch für das isomere schalenförmige **3** beschrieben. Die auf der Homolyse von C-Br-Bindungen basierende Methode zur Bildung von Arylradikalen an definierten Positionen ist der weniger selektiv verlaufenden C-C-Homolyse und der unkatalysierten thermischen Cyclodehydrierung von PAKs klar überlegen.

Eingegangen am 14. August 1996 [Z9454]

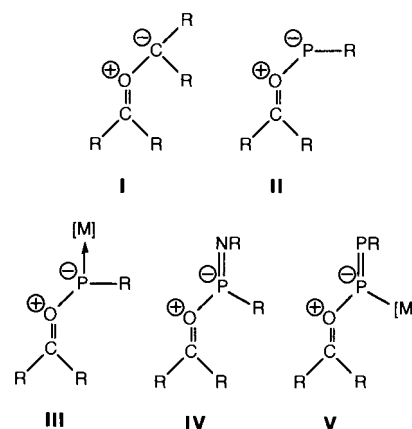
Stichworte: Fullerene · Kohlenwasserstoffe · Polycyclen · Thermolyse

- [1] Eine Übersicht über schalenförmige Fullereinheiten gibt: a) J. S. Siegel, T. J. Seiders, *Chem. Br.* **1995**, 313–316; b) R. Faust, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1562–1564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1429–1432; c) P. W. Rabideau, A. Sygula in *Adv. Theor. Interesting Mol.*, Vol. 3 (Hrsg.: R. P. Thummel), JAI, Greenwich, **1995**, S. 1–36; d) *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 235–242.
- [2] a) L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7082–7084; b) L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 291–300.
- [3] Systematische Namen nach IUPAC: Benz[5,6-as]-indaceno[3,2,1,8,7-mnopqr]-indeno[4,3,2,1-cdef]chrysen **1**, Diacenaphtho[3,2,1,8-cdefg;3',2',1',8'-lmnop]-chrysen **2** und Difluoreno[2,1,9,8,7-defghi;2',1',9',8',7'-mnopqr]naphthacen **3**.
- [4] P. W. Rabideau, A. H. Abdourazak, H. Folsom, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7891–7892.
- [5] A. H. Abdourazak, Z. Marcinow, A. Sygula, R. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6410–6411.
- [6] T. Wakabayashi, K. Kikuchi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Achiba, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 3090–3091, zit. Lit.
- [7] S. Hagen, L. T. Scott, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7198–7199.
- [8] a) R. Faust, K. P. C. Vollhardt, Seventh International Symposium on Novel Aromatic Compounds (Victoria, B. C., Canada), Poster Nr. 61, **1992**; b) G. Mehta, G. V. Sharma, M. A. Kumar, T. V. Vedavyasa, E. D. Jemmis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 2529.
- [9] S. Hagen, U. Nuechter, M. Nuechter, G. Zimmermann, *Polycyclic Aromat. Compd.* **1995**, 4, 209–217.
- [10] L. T. Scott, M. S. Bratcher, S. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8743–8744.
- [11] Für weitere Beispiele der thermischen Cyclisierung in Fjord-Regionen von PAKs unter formaler Abspaltung von HCl oder H₂ siehe: M. J. Plater, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 6147–6150; M. Sarobe, L. W. Jenneskens, U. Wiersum, *ibid.* **1996**, 37, 1121–1122.
- [12] **5**: gelbe Nadeln mit sehr geringer Löslichkeit, Schmp. 430–432 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.14 (s, 3H), 8.85–8.83 (m, 3H), 8.52–8.49 (m, 3H), 7.83–7.80 (m, 6H); UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 250 (sh), 263, 289 (sh), 304 (sh), 338, 364 nm; HRMS (C₃₀H₁₅Br₃) ber.: 611.8721, gef.: 611.8717; Elementaranalyse (C₃₀H₁₅Br₃): ber.: C 58.57, H 2.46; gef.: C 58.98, H 2.32. Durch das charakteristische Singulett bei δ = 9.14 im ¹H-NMR-Spektrum wird die Gegenwart von drei äquivalenten Wasserstoffatomen bestätigt, die kein benachbartes H-Atom in den Fjord-Regionen von **5** aufweisen.
- [13] Die Durchführung der FVP ist in Lit. [10] beschrieben.
- [14] a) Cr(CO)₆, *t*BuOOH, 97%; b) H₂S, HCl, Ethanol; c) Tetralin, 207 °C, 10 min, 19% (b,c). Die ungewöhnliche Synthese, die spektroskopischen Daten und die Röntgenstrukturanalyse von **6** sind beschrieben in: S. Hagen, Dissertation, Universität Leipzig, **1995**.
- [15] S. Hagen, U. Nuechter, M. Nuechter, G. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7013–7014.
- [16] **3**: rote Nadeln (CHCl₃), Schmp. > 300 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.47 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.40 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.18 (s, 4H); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₇]DMF): δ = 149.48, 140.13, 139.65, 133.99, 132.84, 130.10, 126.86, 125.15; UV (CH₃CN): λ_{max} = 232, 243, 274 (sh), 308, 323 (sh), 348, 401, 422, 460 nm (sh); MS (70 eV): m/z (%): 373 (32), 372 (100, M⁺), 371 (7), 370 (14), 187 (13), 186 (39), 185 (23), 184 (10); HRMS (C₃₀H₁₂): ber.: 372.0939; gef.: 372.0939.

Überraschende intramolekulare Folgereaktionen intermediärer Phosphacarbonyl-Ylid-Wolframkomplexe**

Rainer Streubel,* Annette Ostrowski, Hendrik Wilkens, Frank Ruthe, Jörg Jeske und Peter G. Jones

Carbonyl-Ylide **I** (Schema 1) können durch Reaktionen von Carbenen und Carbenoiden mit Aldehyden und Ketonen^[1,2] oder durch electrocyclische Ringöffnung von Oxiranen^[3] erzeugt werden. Sie sind als 1,3-Dipole^[2] mechanistisch wie auch präparativ für die Heterocyclensynthese von Interesse und wurden durch intra- und intermolekulare Abfangreaktionen nachgewiesen.^[4] Im Fall der Reaktionen von Carbonylverbindungen mit carbenanalog reagierenden phosphororganischen Verbindungen wie Phosphandiolen und elektrophilen, terminalen Phosphandiyl-Metallkomplexen,^[5] Iminophosphanen^[6] oder Metallophosphanen^[7] ist das Auftreten Carbonyl-Ylid-analoger Phosphorverbindungen **II–V** bislang nicht gesichert und



Schema 1. Carbonyl-Ylide **I** und phosphororganische Analoga **II–V** (R = Alkyl, Aryl; [M] = Metallkomplexfragment).

der Verlauf der Ringschlußreaktion zum Oxaphosphiran nicht geklärt. Wir berichteten vor kurzem über die Synthese eines Oxaphosphiran-Wolframkomplexes^[8,9] und schlugen als Erklärung die Reaktion eines intermediär erzeugten elektrophilen, terminalen Phosphandiyl-Wolframkomplexes mit Benzaldehyd vor.^[10] Obgleich bereits eine Arbeit über Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukte von elektrophilen, terminalen Phosphandiyl-Wolframkomplexen mit Phosphanen und Aminen von Mathey et al. vorliegt,^[11] ist über den Mechanismus der Reaktionen dieser carbenanalog reagierenden Spezies mit Carbonylen, aber auch Iminen,^[12] die unter Bildung dreigliedriger Heterocyclen verlaufen, nicht bekannt.

Um den Verlauf der Oxaphosphiran-Ringbildung weiter zu untersuchen und um diesen eventuell dem der Bildung eines Azaphosphiridins gegenüberstellen zu können, haben wir Ther-

[*] Dr. R. Streubel, Dipl.-Chem. A. Ostrowski, Dipl.-Chem. H. Wilkens, Dipl.-Chem. F. Ruthe, Dipl.-Chem. J. Jeske, Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/391-5387

[**] Chemie der 2H-Azaphosphiren-Komplexe, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 4. Mitteilung: A. Ostrowski, J. Jeske, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2507.