

halb der Anionenschichten können ausgeschlossen werden, so daß weitere spektroskopische Untersuchungen an Dianionen von  $C_{60}$  im Festkörper möglich sind.

## Experimentelles

10.8 mg (0.28 mmol) Kalium und 50.0 mg (0.07 mmol)  $C_{60}$  wurden unter Argon mit 3 mL frisch destilliertem Dimethylformamid (DMF) versetzt. Das Gemisch wurde 20 h gerührt. Zu der intensiv dunkelroten Lösung wurden 104.6 mg (0.28 mmol) [2.2.2]Crypt gegeben, anschließend wurde die Lösung mit 1 mL Toluol überschichtet. Das kristalline Produkt wurde nach mehreren Tagen bei  $-20^{\circ}\text{C}$  gebildet und nach Dekantieren des Lösungsmittels und Waschen mit Toluol im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 50 mg (38%); Elementaranalyse für 1·3 DMF ( $C_{102}\text{H}_{150}\text{K}_3\text{N}_7\text{O}_{12}$ ): ber.: C 71.21, H 5.25, N 5.53, K 4.42; gef.: C 70.70, H 5.11, N 4.97, K 4.29.

Eingegangen am 7. August 1996 [Z 9433]

**Stichworte:** Cryptanden · Fullerene · Magnetische Eigenschaften · Schichtverbindungen

- [1] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **1991**, *350*, 600.  
 [2] P.-M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, J. D. Thompson, *Science* **1991**, *253*, 301.  
 [3] Für eine Übersicht über Fulleride siehe: M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, NY, **1996**.  
 [4] *Proceedings of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Hrsg.: R. S. Ruoff, K. M. Kadish), The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ, **1995**.  
 [5] *Progress in Fullerene Research* (Hrsg.: H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth), World Scientific Publishing, London, **1994**.  
 [6] O. Zhou, J. E. Fischer, N. Coustel, S. Kycia, Q. Zhu, A. R. McGhie, W. J. Romanow, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith III, D. E. Cox, *Nature* **1991**, *351*, 462; P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S.-M. Huang, R. Kaner, F. Diederich, K. Holczer, *ibid.* **1991**, *351*, 632.  
 [7] J. E. Fischer, G. Bendele, R. Dinnebier, P. W. Stephens, C. L. Lin, N. Bykovetz, Q. Zhu, *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, *56*, 1445.  
 [8] R. M. Fleming, A. P. Ramirez, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. C. Haddon, S. M. Zahurak, A. V. Makhija, *Nature* **1991**, *352*, 787.  
 [9] M. P. Gelfand, J. P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1050; M.-Z. Huang, Y.-N. Xu, W. Y. Ching, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1648.  
 [10] F. C. Zhang, M. Ogata, T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 3452.  
 [11] G. Sparn, J. D. Thompson, R. L. Whetten, S.-M. Huang, R. B. Kaner, F. Diederich, K. Holczer, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1228.  
 [12] S. Chakravarty, M. P. Gelfand, S. Kivelson, *Science* **1991**, *254*, 970; C. M. Varma, J. Zaanen, K. Raghavachari, *ibid.* **1991**, *254*, 989.  
 [13] D. A. Bochvar, E. G. Gal'pern, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1973**, *209*, 610.  
 [14] F. Negri, G. Orlando, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 12909.  
 [15] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London A* **1937**, *161*, 220.  
 [16] R. E. Douthwaite, A. R. Brough, M. L. H. Green, *J. Chem. Comm.* **1994**, 267; A. Pénicaud, A. Pérez-Benítez, R. Gleason V, E. Muñoz, R. Escudero, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10392; U. Billow, M. Jansen, *J. Chem. Comm.* **1994**, 403; C. Janiak, S. Mühlé, H. Hemling, *Polyhedron* **1995**, *15*, 1559.  
 [17] a) P. Bhyrappa, P. Paul, J. Stinchcombe, P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11004; P. D. W. Boyd, P. Bhyrappa, P. Paul, J. Stinchcombe, R. D. Bolksar, Y. Sun, C. A. Reed, *ibid.* **1995**, *117*, 2907; b) M. M. Khaled, R. T. Carlin, P. C. Trulove, G. R. Eaton, S. Eaton, *ibid.* **1994**, *116*, 3465; c) P. C. Trulove, R. T. Carlin, G. R. Eaton, S. Eaton, *ibid.* **1995**, *117*, 6265; siehe auch Lit. [3].  
 [18] P. Paul, Z. Xie, R. Bau, P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4145; PPN = Bis(triphenylphosphoran)iminium.  
 [19] [2.2.2]Crypt = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosan.  
 [20] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5380; Z. Anorg. Allg. Chem. **1996**, *622*, 837; J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383.  
 [21] Kristallstrukturanalyse von 1·4 Toluol. Ein Kristallplättchen mit den Abmessungen  $0.30 \times 0.20 \times 0.08 \text{ mm}^3$  wurde nach dem Dekantieren des Lösungsmittels in einer Glaskapillare montiert. Gitterkonstanten bei  $293 \text{ K}$ :  $a = 23.84(2)$ ,  $b = 15.36(1)$ ,  $c = 28.90(2)$  pm,  $\beta = 112.00(6)^{\circ}$ ;  $V = 9814.9 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ; bei  $113 \text{ K}$ :  $a = 22.696(4)$ ,  $b = 15.580(2)$ ,  $c = 27.523(4)$  pm,  $\beta = 106.20(2)^{\circ}$ ;  $V = 9346.0 \times 10^6 \text{ pm}^3$ . Raumgruppe  $Cc$  (monoklin),  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.365 \text{ g cm}^{-3}$ . Datensammlung: STOE IPDS,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $2\theta_{\text{max.}} = 48.28^{\circ}$  (Bildplattenabstand 80 mm),  $T = 113 \text{ K}$ , 26093 Reflexe, davon 12086 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 16.3\%$ ).  $R_1 = 10.9\%$  für 962 Parameter und 5228 Reflexen mit  $I > 3\sigma(I)$ ,  $wR = 28.3\%$  (gegen  $F^2$ ). Die Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (basierend auf  $F^2$ ) erfolgte mit SHELXS-86- bzw. SHELXL-93-Programmen (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Mit den bei Raumtemperatur als auch mit den bei tiefer Temperatur gesammelten Daten konnte mit Direkten Methoden in der Raumgruppe  $C2/c$  die [K([2.2.2]crypt)]-Einheit lokalisiert werden. Die Maxima der Differenzelektronendichte befanden sich auf einer Kugeloberfläche und wiesen teilweise Fünf- und Sechsringstrukturen auf. Für die Verfeinerung des Fullerenelektronenmoleküls wurden mehrere Modelle angewendet. Die Anpassung eines Modells mit vollständiger Orientierungsunterscheidung der Fullerenelektronenmoleküle durch die Verwendung einer Hohlkugel mit der integralen Elektronendichte von 60 C-Atomen (Besselfunktion) führte zu keiner signifikanten Verbesserung. In der Raumgruppe  $Cc$  standen die Differenzelektronendichtemaxima mit einem lokalisierten Modell für  $C_{60}$  in Einklang und konnten weiter verfeinert werden. Eine Transformation der Koordinaten nach  $C2/c$  ergab, daß dort die zweizählige Drehachse des Fullerenelektronenmoleküls gegenüber der kristallographischen Drehachse geneigt ist. Eine Verfeinerung mit einem 50:50-Splitmodell führte zu einer schlechteren Anpassung der Daten und einer weniger gut aufgelösten Elektronendichte. Obwohl wir die Raumgruppe  $C2/c$  auf der Basis der vorliegenden Daten nicht endgültig ausschließen können, haben wir die Verfeinerung in  $Cc$  durchgeführt, und zwar in zwei Blöcken mit 460 gekoppelten Parametern (die Auslenkungsparameter benachbarter Kohlenstoffatome des Fullerenelektronenmoleküls wurden durch eine DELU-(SHELXL93)-Anweisung gekoppelt verfeinert). Größe und kleinste Restelektronendichte: 0.9 und  $-0.7 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100074“ beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336033, E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).  
 [22] S. Liu, Y.-J. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Science* **1991**, *254*, 408; W. I. E. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1991**, *353*, 147.  
 [23] W. C. Wan, X. Liu, G. M. Sweeney, W. E. Broderick, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9580.  
 [24] ESR-Spektren wurden auf einem Varian-E-12-ESR-Spektrometer aufgenommen.  
 [25] Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer (MPMS 5, Quantum Design) durchgeführt; Magnetfeldstärke: 1000 G, Probenhalter: Aluminiumtiegel in einem Suprasilröhrchen (Durchmesser: 5 mm), dessen Signal experimentell korrigiert wurde. Zur Ermittlung der paramagnetischen molaren Suszeptibilität wurden die diamagnetischen Anteile für zwei [K([2.2.2]crypt)]-Einheiten und drei DMF-Moleküle mit  $\chi_{\text{mol}}^{\text{dia.}} = -624.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  [26] von der molaren Gesamtsuszeptibilität subtrahiert. Die Beiträge von  $C_{60}$  zur Gesamtsuszeptibilität können wegen gleich großer dia- und paramagnetischer Anteile vernachlässigt werden [3, 27]. Mehrere Messungen (Einwaage je 30 mg) an analysenreinen Pulvern von 1·3 DMF, die aus unterschiedlichen Versuchsansätzen erhalten wurden, ergaben identische Temperaturabhängigkeiten. Kleine Beiträge durch molekularen Sauerstoff, die auch bei reinem  $C_{60}$  auftreten [27], können nicht ausgeschlossen werden. Weiterführende Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften und des Auftretens der Schulter bei ca. 50 K (Abb. 2) stehen noch aus.  
 [26] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, VCH, Weinheim, **1973**.  
 [27] R. C. Haddon, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, S. H. Glarum, R. Tycko, G. Dabbagh, A. R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Muisse, M. J. Rosseinsky, S. M. Zahurak, A. V. Makhija, F. A. Thiel, K. Raghavachari, E. Cockayne, V. Elser, *Nature* **1991**, *350*, 46; R. S. Ruoff, D. Beach, J. Cuomo, T. McGuire, R. L. Whetten, F. Diederich, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3457; W. Luo, H. Wang, R. Ruoff, J. Cioslowski, S. Phelps, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 186.  
 [28]  $2.5 \mu_{\text{B}}$  in  $(\text{PPN})_3^+ \text{C}_{60}^- \text{Cl}^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  und  $1.0$  bis  $2.3 \mu_{\text{B}}$  in  $(\text{PPN})_2^+ \text{C}_{60}^-$  [17a]; ohne Angabe der diamagnetischen Korrektur.

Doppelhelicales Octaphenylen\*\*

Andrzej Rajca,\* Andrej Safronov, Suchada Rajca und Richard Shoemaker

Chirale  $\pi$ -konjugierte Moleküle und Polymere sind eine Herausforderung für synthetisch arbeitende Chemiker und als organische Materialien mit vielversprechenden elektronischen

[\*] Prof. A. Rajca, Dr. A. Safronov, Dr. S. Rajca, Prof. R. Shoemaker  
 Department of Chemistry  
 University of Nebraska  
 Lincoln, NE 68588 (USA)  
 Telefax: Int. + 402/472-9402  
 E-mail: arajca@unlinfo.unl.edu

[\*\*] Wir danken der National Science Foundation für ihre Unterstützung (DMR-9204826 und CHE-9510096). Dr. R. Cerny vom Nebraska Center for Mass Spectroscopy danken wir für die massenspektrometrischen Untersuchungen. Dr. C. R. Ross II danken wir für die Hilfe bei der Kristallstrukturanalyse und der Erstellung der Graphiken.

Eigenschaften von anhaltendem Interesse.<sup>[1–4]</sup> Unsere Strategie zur Entwicklung dieser Materialien beinhaltet den Aufbau eines doppelhelicalen  $\pi$ -konjugierten Systems, das sich durch Chiralität, Verdrillung der Moleküle und sehr hohe Racemisierungsbarrieren auszeichnet. Durch solche Moleküle oder Polymere können dreidimensionale Wechselwirkungen erleichtert und das chiroptische Verhalten verbessert werden. Zudem stellt sich die faszinierende Frage nach der Auswirkung auf die elektrische Leitfähigkeit, insbesondere in Gegenwart äußerer magnetischer Felder.<sup>[2–4]</sup>

Anlaß für die Untersuchung der Doppelhelix war das von Riley<sup>[5]</sup> vorgeschlagene achirale Kohlenstoff-Allotrop (dreidimensionales Graphit). Diese Struktur ist aus doppelhelicalen Polymeren aufgebaut, wobei zwei Polyphenylenhelices untereinander verdrillt oder Tetra-*o*-phenylen-Einheiten anelliert sind. Der ästhetische Reiz dieser Doppelhelix, die vielversprechenden mit den Polyphenylen verbundenen Materialeigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit und Elektrolumineszenz sowie die sehr hohen Racemisierungsbarrieren von Tetra-*o*-phenylenen gab den Anstoß für die Synthese von Fragmenten dieser Doppelhelix wie *t*Bu-substituiertem Octaphenylen **1** (Abb. 1).<sup>[6–8]</sup>

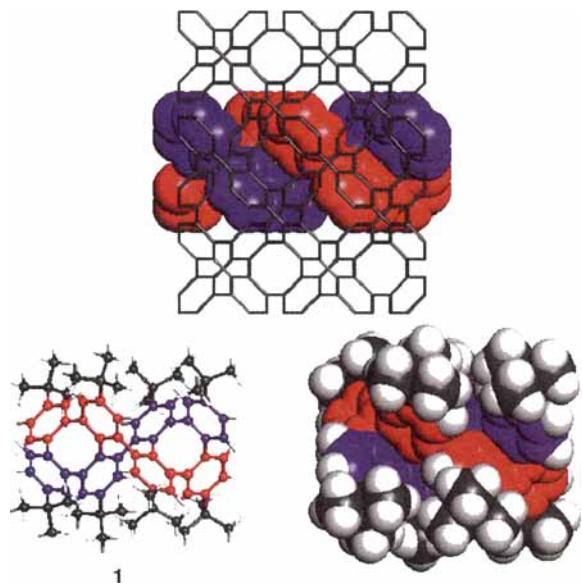
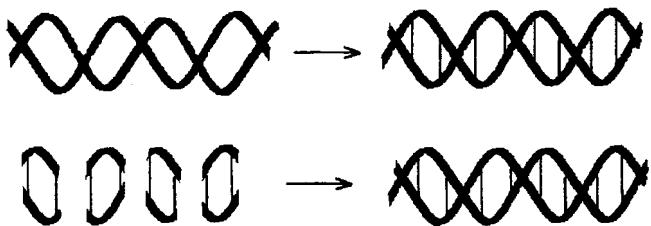


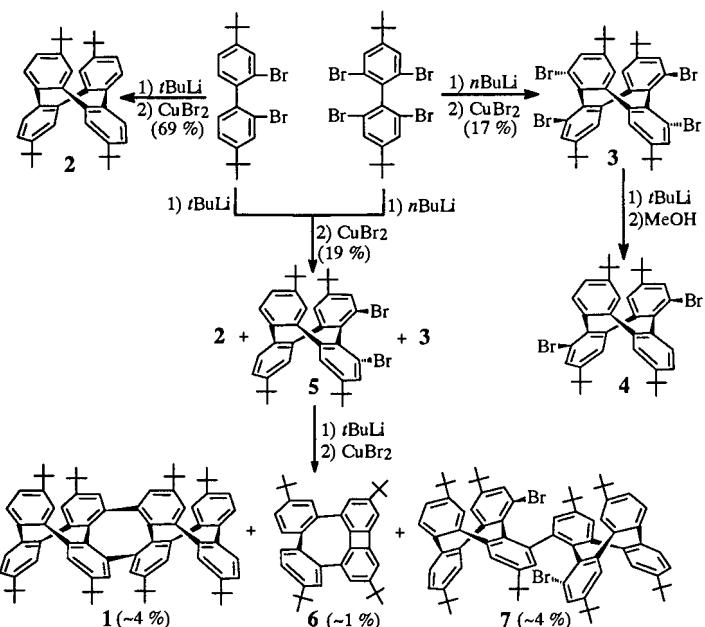
Abb. 1. Oben: Kalottenmodell für ein doppelhelicales Polyphenylen-Molekül, abgeleitet von einer Kohlenstoff-Raumnetzstruktur; unten links: doppelhelicales Octaphenylen **1**; unten rechts: Kalottenmodell für **1**. Die beiden Helices sind rot/blau, die *t*Bu-Gruppen grau/schwarz dargestellt.

Doppelhelices werden typischerweise aus den Einzelsträngen über Metallionenkomplexierung, Wasserstoffbindung usw. aufgebaut.<sup>[9, 10]</sup> Ein alternativer Weg zu einer Doppelhelix basiert auf der schrittweisen Verknüpfung doppelhelicaler Fragmente; dies kann zur Verringerung der Zahl an Freiheitsgraden vorteilhaft sein, wenn kinetisch kontrollierte, irreversible Reaktionen durchgeführt werden (Schema 1). Wir berichten hier über die Synthese von Octaphenylen **1**, dem ersten Beispiel eines doppelhelicalen  $\pi$ -konjugierten Kohlenwasserstoffs, durch lineare Anellierung zweier Tetra-*o*-phenylen-Fragmente.

Nach zweifachem Li-Br-Austausch bei 2,2'-Dibrom-4,4'-*di-tert*-butylbiphenyl und 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-*di-tert*-butylbiphenyl werden die resultierenden Dilithiobiphenyle mit  $\text{CuBr}_2$  zu **2** bzw. **3** oxidiert (Schema 2, Tabelle 1).<sup>[11–14]</sup> Ein Li-Br-Austausch beim Tetraphenylen **3** und die anschließende Hydro-



Schema 1. Bildung einer Doppelhelix durch schrittweise Verknüpfung doppelhelicaler Fragmente.



Schema 2. Synthese von Octaphenylen **1**. Abgesehen von der Reaktion zum Tetraphenylen **4**, die in THF durchgeführt wurde, wurden die Aryldilithiumverbindungen durch Zugabe von 2.5 *m* *n*BuLi in Hexan (1 Äquiv. im Überschuß) oder 1.7 *m* *t*BuLi in Pentan (2 Äquiv. im Überschuß) zur Bromarylverbindung in Ether bei –78 °C erhalten. Nach 2 h bei –78 °C wurde trockenes  $\text{CuBr}_2$  (3 Äquiv.) zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt (innerhalb von 12 h) und wie üblich wäßrig aufgearbeitet.

lyse des Reaktionsgemisches mit MeOH liefert das dibromsubstituierte Tetraphenylen **4** als Hauptprodukt; ein NOE-Effekt tritt bei den aromatischen Protonen von **4** nicht auf (<1%). Das gewünschte 4,5-Dibrom-2,7,10,15-tetra-*tert*-butyl(tetra-*o*-phenylen) **5** kam nicht im Reaktionsgemisch vor. Darüber hinaus konnte **2** nicht selektiv dimetalliert werden. Offensichtlich tritt der stabilisierende Effekt des Ionentriplets, der bei planarem 2,2'-Dilithiobiphenyl und anderen analogen Dilithiumverbindungen vorkommt, bei diesen nichtplanaren, starreren Biphenylderivaten nicht auf.<sup>[15–17]</sup>

Wird ein 1:1-Gemisch aus 4,4'-*Di-tert*-butyl-2,2'-dilithiobiphenyl und 6,6'-Dibrom-4,4'-*di-tert*-butyl-2,2'-dilithiobiphenyl mit  $\text{CuBr}_2$  umgesetzt, kann **5** von den symmetrischen Kupplungsprodukten **2** und **3** abgetrennt werden (Schema 2, Tabelle 1). Die Struktur von **5** wird durch das Auftreten eines NOE-Effekts (12%) zwischen H8 und H9 (und beim anderen symmetrieverwandten Paar) bestätigt. Nach Dilithierung von **5** und anschließender Oxidation mit  $\text{CuBr}_2$  konnten **1**, **6** und **7** isoliert werden. Die Struktur des doppelhelicalen Octaphenylens **1** wird massenspektrometrisch (HR-MS) und NMR-spektroskopisch bestätigt.<sup>[18]</sup> Im Massenspektrum (EI) ist das intensivste Clusterion im Bereich  $m/z$  100–1350 (relative Intensität 100%) auf  $M^+$  zurückzuführen; die Massen der Peaks  $M^+$ ,  $[M + 1]^+$ ,  $[M + 2]^+$  und  $[M + 3]^+$  weichen um weniger als

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten für 1–3 und 5–7.

1: weißes Pulver, Schmp. 382–384°C, Ausbeute 4%; LR/HR-EIMS:  $m/z$  (Ionentyp, relative Intensität in % für  $m/z$  100–1350, Abweichung von der Formel) = 1055.72964 ( $[M + 3]^+$ , 12%, 0.3 ppm für  $^{12}\text{C}_{79}^{13}\text{C}_1\text{H}_{92}$ ), 1054.72599 ( $[M + 2]^+$ , 40%, 0.6 ppm für  $^{12}\text{C}_{79}^{13}\text{C}_2\text{H}_{92}$ ), 1053.72216 ( $[M + 1]^+$ , 90%, 1.0 ppm für  $^{12}\text{C}_{79}^{13}\text{C}_1\text{H}_{92}$ ), 1052.71815 ( $[M]^+$ , 100%, 1.7 ppm für  $^{12}\text{C}_{80}^{1}\text{H}_{92}$ ), 1037.69571 ( $[M - \text{CH}_3]^+$ , 29%, 0.7 ppm für  $^{12}\text{C}_{79}^{1}\text{H}_{89}$ ), 526 ( $M^{2+}$ , 15%), 511 ( $[M - 2\text{CH}_3]^{2+}$ , 50%);  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Kreuzpeak im Bereich der aromatischen Protonen):  $\delta$  = 7.31 (dd,  $J_1 = 2, J_2 = 8$  Hz, 4H, 7.19, 7.08), 7.19 (d,  $J = 2$  Hz, 4H, 7.31), 7.08 (d,  $J = 8$  Hz, 4H, 7.31), 6.95 (d,  $J = 2$  Hz, 4H, 6.68), 6.68 (d,  $J = 2$  Hz, 4H, 6.95), 1.36 (s, 36 H), 1.19 (s, 36 H);  $^1\text{H-NMR}$  für den Bereich der aromatischen Protonen (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $T_1$  [s]):  $\delta$  = 7.42 (1.6), 7.14 (1.6), 7.08 (1.6), 7.01 (1.7), 6.85 (2.24); ROESY (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): Kreuzpeaks bei 7.14/7.01 und 7.14/6.85 mit einem Integrationsverhältnis von 5/1; NOE (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 7.14): 7.01 (10%), 6.85 (<2%);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR/DEPT (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149.7 (q), 148.5 (q), 142.7 (q), 142.4 (q), 140.4 (q), 139.0 (q), 136.9 (q), 129.9 (CH), 125.6 (CH), 124.7 (CH), 123.8 (CH), 123.1 (CH), 34.5 (q), 34.4 (q), 31.5 (CH<sub>3</sub>), 31.4 (CH<sub>3</sub>).

2: weißer Feststoff, Schmp. 270–271°C, Ausbeute 69%; Elementaranalyse für  $\text{C}_{40}\text{H}_{48}$ : C 90.85, H 9.15; gef.: C 90.64, H 9.01; HR-EIMS:  $m/z$  (Ionentyp, relative Intensität in % für  $m/z$  40–600, Abweichung von der Formel) = 530.38214 ( $[M + 2]^+$ , 8%, –0.3 ppm für  $^{12}\text{C}_{38}^{13}\text{C}_2\text{H}_{48}$ ), 529.37826 ( $[M + 1]^+$ , 41%, –1.3 ppm für  $^{12}\text{C}_{39}^{13}\text{C}_1\text{H}_{48}$ ), 528.37525 ( $M^+$ , 95%, –0.7 ppm für  $^{12}\text{C}_{40}^{1}\text{H}_{48}$ ), 513.35188 ( $(M - \text{CH}_3)^+$ , 100%, –0.5 ppm für  $^{12}\text{C}_{39}^{1}\text{H}_{45}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Kreuzpeak im Bereich der aromatischen Protonen):  $\delta$  = 7.29 (dd,  $J_1 = 2, J_2 = 8$  Hz, 4H, 7.16, 7.09), 7.16 (d,  $J = 2$  Hz, 4H, 7.29), 7.09 (d,  $J = 8$  Hz, 4H, 7.29), 1.32 (s, 36 H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR/HETCOR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{H}$ -Kreuzpeak):  $\delta$  = 149.6, 141.9, 138.8, 129.4 (7.09), 126.8 (7.16), 123.9 (7.29), 34.5, 31.4 (1.32).

3: weißes Pulver, Schmp. 310–311°C, Ausbeute 17%; Elementaranalyse ber. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{Br}_4$ : C 56.90, H 5.25; gef.: C 56.82, H 5.43; HR-EIMS:  $m/z$  (Ionentyp, relative Intensität in % für  $m/z$  805–865, Abweichung von der Formel) = 848.01482 ( $[M + 8]^+$ , 9%, –6.3 ppm für  $^{12}\text{C}_{40}^{1}\text{H}_{44}^{81}\text{Br}_4$ ), 846.024842 ( $[M + 6]^+$ , 27%, paßt nicht für  $^{12}\text{C}_{40}^{1}\text{H}_{44}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_2$ ), 844.01503 ( $[M + 4]^+$ , 28%, –1.8 ppm für  $^{12}\text{C}_{40}^{1}\text{H}_{44}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2$ ), 842.01798 ( $[M + 2]^+$ , 20%, –2.8 ppm für  $^{12}\text{C}_{40}^{1}\text{H}_{44}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_1$ ), 840.01956 ( $M^+$ , –2.3 ppm für  $^{12}\text{C}_{40}^{1}\text{H}_{44}^{79}\text{Br}_4$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.39 (d,  $J = 2$  Hz, 4H), 7.20 (d,  $J = 2$  Hz, 4H), 1.28 (s, 36 H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 152.4, 143.0, 137.2, 128.1, 123.5, 123.1, 34.7, 31.1.

5: Pulver, Schmp. 220–222°C, Ausbeute 19%; LR/HR-EIMS,  $m/z$  (Ionentyp, relative Intensität in % für  $m/z$  100–710, Abweichung von der Formel) = 689.19534 ( $[M + 5]^+$ , 21%, 0.8 ppm für  $^{12}\text{C}_{39}^{13}\text{C}^1\text{H}_{46}^{81}\text{Br}_2$ ), 688.19242 ( $[M + 4]^+$ , 55%, 0.2 ppm für  $^{12}\text{C}_{40}^{1}\text{H}_{46}^{81}\text{Br}_2$ ), 687.19671 ( $[M + 3]^+$ , 43%, 1.8 ppm für  $^{12}\text{C}_{39}^{13}\text{C}^1\text{H}_{46}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_1$ ), 686.19351 ( $[M + 2]^+$ , 100%, 1.6 ppm für  $^{12}\text{C}_{40}^{1}\text{H}_{46}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_1$ ), 685.19888 ( $[M + 1]^+$ , 23%, 1.6 ppm für  $^{12}\text{C}_{39}^{13}\text{C}^1\text{H}_{46}^{79}\text{Br}_2$ ), 684.19460 ( $M^+$ , 49%, 3.0 ppm für  $^{12}\text{C}_{40}^{1}\text{H}_{46}^{79}\text{Br}_2$ ), 671.17066 ( $[M - \text{CH}_3]^+$ , 80%, 0.7 ppm für  $^{12}\text{C}_{39}^{1}\text{H}_{43}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_1$ );  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Kreuzpeak im Bereich der aromatischen Protonen):  $\delta$  = 7.45 (d,  $J = 2$  Hz, 2H, 7.07), 7.30 (d,  $J = 2$  Hz, 2H, 7.25), 7.25 (dd,  $J_1 = 2$  Hz,  $J_2 = 8$  Hz, 2H, 7.30, 7.01), 7.07 (d,  $J = 2$  Hz, 2H, 7.45), 7.01 (d,  $J = 8$  Hz, 2H, 7.25), 1.34 (s, 18 H), 1.28 (s, 18 H); NOE (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 7.30): 7.07 (12%), 7.01 (<1%);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR/DEPT (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 152.0 (q), 150.0 (q), 143.4 (q), 141.5 (q), 138.3 (q), 137.4 (q), 129.0 (CH), 128.1 (CH), 125.1 (CH), 124.6 (CH), 124.14 (CH), 124.07 (q), 34.7 (q), 34.5 (q), 31.4 (CH<sub>3</sub>), 31.2 (CH<sub>3</sub>).

6: gelbes Pulver, Schmp. 125–130°C, Ausbeute 1%; HR-EIMS:  $m/z$  (Ionentyp, relative Intensität in % für  $m/z$  50–550, Abweichung von der Formel) = 526.36026 ( $M^+$ , 10%, 0.6 ppm für  $^{12}\text{C}_{40}\text{H}_{46}$ ), 511.33570 ( $[M - \text{CH}_3]^+$ , 3%, –1.5 ppm für  $^{12}\text{C}_{39}^{1}\text{H}_{43}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.32 (d,  $J = 2$  Hz, 2H), 7.25 (dd,  $J_1 = 2, J_2 = 8$  Hz, 2H), 7.16 (d,  $J$  ca. 1 Hz, 2H), 6.83 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 6.66 (d,  $J$  ca. 1 Hz, 2H), 1.34 (s, 18 H), 1.30 (s, 18 H).

7: weißes Pulver, Schmp. 135–141°C, Ausbeute 4%; LR-EIMS:  $m/z$  (relative Intensität in % für  $m/z$  500–1350) = 1210.5 (45), 1211.5 (40), 1212.5 (100), 1213.5 (80), 1214.5 (75), 1215.5 (45), 1216.5 (15); ber. für  $\text{C}_{80}\text{H}_{92}\text{Br}_2$ : 1210.6 (43), 1211.6 (38), 1212.6 (100), 1213.6 (80), 1214.6 (75), 1215.6 (46), 1216.6 (18);  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Kreuzpeak im Bereich der aromatischen Protonen):  $\delta$  = 7.31 (d,  $J = 2$  Hz, 2H, 7.14), 7.29 (d,  $J = 2$  Hz, 2H, 7.18), 7.245 (d,  $J = 2$  Hz, 2H, 6.94), 7.18 (dd,  $J_1 = 2, J_2 = 8$  Hz, 2H, 7.29, 7.08), 7.14 (dd,  $J_1 = 2, J_2 = 8$  Hz, 2H, 7.31, 6.97), 7.08 (d,  $J = 8$  Hz, 2H, 7.18), 7.05 (d,  $J = 2$  Hz, 2H, 6.79), 6.97 (d,  $J = 8$  Hz, 2H, 7.14), 6.94 (d,  $J = 2$  Hz, 2H, 7.245), 6.79 (d,  $J = 2$  Hz, 2H, 7.05), 1.27 (s, 18 H), 1.141 (s, 18 H), 1.135 (s, 18 H), 0.92 (s, 18 H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR/DEPT (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.5 (q), 149.5 (q), 149.3 (q), 148.1 (q), 145.2 (q), 143.4 (q), 143.3 (q), 142.3 (q), 139.6 (q), 139.3 (q), 138.0 (q), 135.9 (q), 135.7 (q), 128.5, 126.7, 126.3, 126.0, 125.6, 124.2, 124.0, 123.7, 123.0, 122.6, 122.4 (q), 34.5 (q), 34.4 (q), 34.3 (q), 34.2 (q), 31.33 (überlappende zwei Peaks), 31.27, 31.08.

2 ppm von den berechneten Werten ab und haben passende relative Intensitäten für  $\text{C}_{80}\text{H}_{92}$ . Das Spektrum weist nur drei andere Clusterionen mit einer Intensität >10% auf:  $[M - \text{CH}_3]^+$  (29%),  $M^{2+}$  (15%),  $[M - 2\text{CH}_3]^{2+}$  (50%). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) treten zwei Signale für *t*Bu-Gruppen (36/36) und ein Satz von fünf Signalen (4/4/4/4) für die Arenprotonen auf; die  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektren bestätigen die spektrale Zuordnung. Im Arenbereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ergibt die 2D-COSY-Korrelation, daß die drei am stärksten tieffeldverschobenen Signale (dd, d, d,  $J = 8.2$  Hz) und die beiden am stärksten hochfeldverschobenen (d, d,  $J = 2$  Hz) auf die Protonen der äußeren bzw. inneren Benzolringe zurückzuführen sind.

Die NOE-Untersuchungen für **1** wurden in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  sind ähnlich, abgesehen von unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Das 2D-ROESY-Experiment (Abb. 2) ergibt wegen der

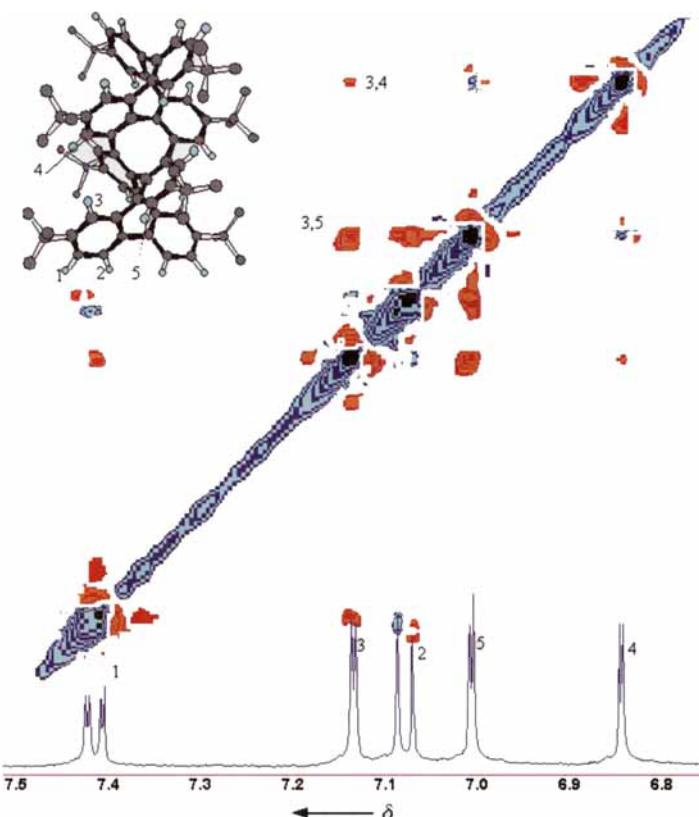


Abb. 2. 2D-ROESY-Spektrum (500 MHz) von **1** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Die ROESY-Kreuzpeaks sind orange/rot und mit „3,4“ und „3,5“ gekennzeichnet; die orangefarbenen/roten Kreuzpeaks neben der Diagonale sind Phasenartefakte. Die blauen/violetten Kreuzpeaks sind auf verbleibende Hartmann-Hahn-Effekte zurückzuführen.

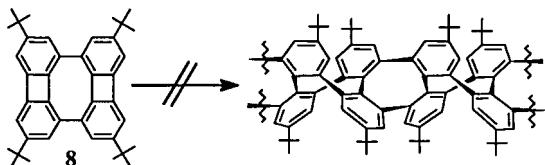
Kopplung zwischen H3 und H5 sowie H3 und H4 zwei Kreuzpeaks mit negativer Phase (Integrationsverhältnis 5:1).<sup>[19]</sup> Im 1D-NOE-Experiment führen die H3-H5- und H3-H4-Wechselwirkungen zu einem NOE-Effekt von 10% bzw. keinem NOE-Effekt (<2%). Die H3-H5-Wechselwirkung ( $r = 3.0 \text{ \AA}$ )<sup>[20]</sup> ist ähnlich der zwischen H8 und H9 in **5**, und die H3-H4-Wechselwirkung ( $r = 3.8 \text{ \AA}$ )<sup>[20]</sup> ist charakteristisch für die Doppelhelix von **1**.

Die UV/Vis-Spektren (Cyclohexan) für **1** ( $\lambda_{\text{max}} = 219, 253$  (sh), 288 (sh) nm) und **2** ( $\lambda_{\text{max}} = 219, 242$  (sh), 278 (sh) nm) weisen ähnliche Einhüllende auf.<sup>[21, 22]</sup> Diese Spektren ähneln den langwelligen Absorptionen der Oligo-*p*-phenylene (247, 279

und 294 nm für Biphenyl, Terphenyl bzw. Quaterphenyl).<sup>[22]</sup> Die Absorptionen von **2** sind zwar gegenüber **1** bathochrom verschoben, was auf die Ausdehnung der Konjugation zurückzuführen ist, doch ist die Verschiebung kleiner als die bei Oligo-*p*-phenylenen. Demzufolge ist die  $\pi$ -Konjugation in **1**, wo sowohl die helicale Verdrehung als auch *meta*- und *ortho*-Verknüpfungen zwischen den Benzolringen auftreten, zwar geringer als bei den Oligo-*p*-phenylenen, aber noch vorhanden.

Die Ausbeuten an isoliertem, symmetrischem Tetraphenylen (mit zwei neu geknüpften C-C-Bindungen) nehmen in der Reihenfolge **2** (69%), **3** (17%), **1** (4%) stark ab, während der Anteil an solchen Nebenprodukten zunimmt, die nur eine neu geknüpfte C-C-Bindung aufweisen (wie das von 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl abgeleitete Dimer und das Tetraphenylendimer **7**). Formal erfordert die Bildung von Tetraphenylen zwei homochirale Biphenyl-2,2'-diylmetall-Fragmente; deshalb überwiegen in einem racemischen Gemisch die Konkurrenzreaktionen immer dann, wenn heterochirale Fragmente verknüpft werden (Bildung einer C-C-Bindung) und die Barriere für die Inversion der Konfiguration hoch ist.

Eine Herausforderung für synthetisch arbeitende Chemiker ist die Herstellung der höheren Homologen von **1** und insbesondere des entsprechenden doppelhelicalen Polymers, die hohe Ausbeuten bei der Bildung des Tetra-*o*-phenylen-Rings, die Verwendung homochiraler Bausteine und/oder hohe Enantioselektivität erfordert. Das kürzlich hergestellte Biphenylendimer **8**



erfüllt teilweise diese Anforderungen,<sup>[11]</sup> liefert allerdings unter den für die Umsetzung von Biphenylen zu Tetra-*o*-phenylen typischen Reaktionsbedingungen<sup>[23]</sup> als Produkte weder **1** noch dessen höhere Homologe.<sup>[24]</sup>

Die Entwicklung effizienter enantioselektiver Methoden zum Aufbau von Tetra-*o*-phenylenen und sterisch weniger gespannten Biphenylendimeren ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Eingegangen am 4. September 1996 [Z9528]

**Stichworte:** Arene · Chiralität · Doppelhelices · Polymere

- [1] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1994, Kap. 14.
- [2] J. D. Wallis, A. Karrer, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 69.
- [3] M. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, S. C. J. Messers, H. P. J. M. Dekkers, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4908.
- [4] Y. Miyamoto, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 2121.
- [5] J. Gibson, M. Holohan, H. L. Riley, *J. Chem. Soc.* **1946**, 456; M. O'Keeffe, G. B. Adams, O. F. Sankey, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 2325; F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1101.
- [6] D. L. Gin, V. P. Conticello, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10934; M. A. Keeistra, S. D. Feyter, F. C. D. Schryver, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 774.
- [7] V. Enkelmann, *J. Phys. C* **1983**, 44, 3; G. Grem, G. Leditzky, B. Ulrich, G. Leising, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 36; M. Hamaguchi, H. Sawada, J. Kyokane, K. Yoshino, *Chem. Lett.* **1996**, 527.
- [8] Für ein Tetra-*o*-phenylen wurde eine Racemisierungsbarriere von mehr als 60  $\text{ kcal mol}^{-1}$  festgestellt: P. Rashidi-Ranjbar, Y.-M. Man, J. Sandström, H. N. C. Wong, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4888.
- [9] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304; *Supramolecular Chemistry*, VCH, New York, 1995.
- [10] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2725.

- [11] A. Rajca, A. Safronov, S. Rajca, C. R. Ross II, J. J. Stezowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7272.
- [12] G. Wittig, G. Klar, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 704, 91.
- [13] Gewöhnlich werden geringe Mengen an Biphenylen gebildet, aber nicht isoliert. 2,2'-Dibrom-4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl: M. Tashiro, T. Yamato, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3037.
- [14] Übersichtsartikel über die Chemie der Tetra-*o*-phenylene: T. C. W. Mak, H. N. C. Wong, *Top. Curr. Chem.* **1987**, 140, 141.
- [15] U. Schubert, W. Neugebauer, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1184; W. Neugebauer, A. J. Kos, P. v. R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, 107.
- [16] A. Streitwieser, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 353.
- [17] O. Desponts, M. Schlosser, *Tetrahedron* **1994**, 50, 5881.
- [18] Die größten, bislang erhaltenen Kristalle von **1** (90 × 90 × 180 mm) waren für eine Analyse mit einem gewöhnlichen Röntgendiffraktometer zu klein.
- [19] A. B. Bothner-By, R. W. Jeanloz, J. Lee, R. L. Stephens, C. D. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 811; A. Bax, D. Davis, *J. Magn. Reson.* **1985**, 63, 207.
- [20] Die H-H-Abstände in **1** wurden mit der MNDO-Methode berechnet, die auf das Edukt (mit H-Atomen statt *tBu*-Gruppen) angewendet wurde;  $\Delta H_f = 222.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $D_2$ -Symmetrie, grad norm ≈ 2.6). M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899; J. J. P. Stewart, MOPAC 93.00 Manual, Fujitsu, Tokyo, 1993.
- [21] Die Einhüllenden der UV/Vis-Spektren von **1** und **2** ähneln denen der Biphenyle mit raumfüllenden Substituenten, z. B. 2,2'-Dimethylbiphenyl; siehe Lit. [22].
- [22] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Atlas of Organic Compounds*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1992, Teil 2.
- [23] H. Schwager, S. Spyroudis, K. P. C. Vollhardt, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, 191, zit. Lit.
- [24] Die Kontrollreaktion mit 2,7-Di-*tert*-butylbiphenylen unter den Bedingungen von Lit. [21] lieferte ein Gemisch aus **2** und dessen Isomer; A. Rajca, A. Safronov, unveröffentlichte Ergebnisse.

## Verfolgung von Festphasen-Oligosaccharid-synthesen mit hochauflösender MAS-NMR-Spektroskopie: Selektivität der Festphasenkupplung von $\alpha$ -1,2-Didehydrozuckerdonoren zu $\beta$ -Glycosiden\*\*

Peter H. Seeberger,\* Xenia Beebe, George D. Sukenick, Susan Pochapsky und Samuel J. Danishefsky

Die wichtigen Rollen, die Oligosaccharide bei der Signalübertragung zwischen Zellen und bei der Zelladhäsion spielen, haben zu einer starken Zunahme des Interesses und der Wertschätzung für diese Verbindungsklasse geführt. Man versteht jetzt, daß diese komplexen Biomoleküle in Form von Glycoprotein- und Glycolipidkonjugaten detaillierte Strukturinformationen enthalten und vielfältige biologische Ereignisse wie Entzündung,<sup>[1]</sup> Immunantwort<sup>[2]</sup> und Metastasenbildung<sup>[3]</sup> vermitteln. Außerdem fungieren an der Oberfläche von Zellen befindliche Kohlenhydrate als biologische Marker für unterschiedliche Tumore.<sup>[4]</sup>

[\*] Dr. P. H. Seeberger, Dr. X. Beebe, Prof. Dr. S. J. Danishefsky  
Laboratory for Bio-Organic Chemistry  
Sloan-Kettering Institute for Cancer Research  
Box 106, 1275 York Avenue, New York, NY 10021 (USA)  
Telefax: Int. + 212/772-8691  
E-mail: p-seeberger@ski.mskcc.org

Weitere Adresse:  
Department of Chemistry, Columbia University

Dr. G. D. Sukenick  
NMR Analytical Core Facility, Sloan-Kettering Institute for Cancer Research  
Dr. S. Pochapsky  
Bruker Instruments Inc., Fortune Drive, Manning Park, Billerica, MA 01821

[\*\*] Diese Arbeit wurden von den National Institutes of Health (HL-25848) unterstützt. X. B. dankt für eine Postdoc-Stipendium der NIH (T32 CA 62948).