

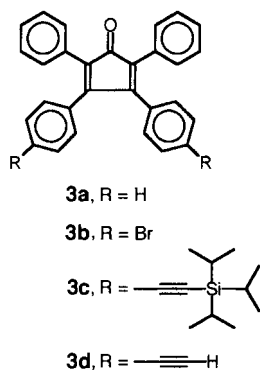
„supplementary publication no. CCDC-179-158“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [7] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1354.  
 [8] a) M. G. Gardiner, S. M. Lawrence, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4652; b) R. J. Wehmschulte, J. J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *ibid.* **1994**, 33, 6300; c) C. Eaborn, I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, K. Tavakkoli, *Organometallics* **1994**, 13, 4143.  
 [9] C. Klein, H. Nöth, M. Tacke, M. Thomann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 923; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 886.  
 [10] A. Almenningen, G. A. Anderson, F. R. Forgaard, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 2315.  
 [11] N. Sklar, B. Post, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 669.  
 [12] H. Bock, K. Ruppert, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 1816.  
 [13] A. Almenningen, S. Halvorsen, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 1937.  
 [14] M. A. Petrie, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1135.  
 [15] G. A. Anderson, F. R. Forgaard, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 1947.  
 [16] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.  
 [17] W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, 37, 22.  
 [18] G. M. Sheldrick, SHELXS-90/96, Programm zur Strukturlösung: *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.  
 [19] G. M. Sheldrick, SHELXL-93/96, Programm für die Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1993**.

## Polyphenylen-Dendrimere: von dreidimensionalen zu zweidimensionalen Strukturen\*\*

Frank Morgenroth, Erik Reuther und Klaus Müllen\*

Chemiker versuchen, mit Molekülen unterschiedlicher Form und Größe durch das Nutzen schwacher intermolekularer Kräfte und geeigneter Verarbeitungsbedingungen geordnete übermolekulare Strukturen zu erzielen.<sup>[1]</sup> Neben steifen Stäbchen und Kugeln haben vor allem Scheiben Aufmerksamkeit gefunden. Zu letzteren zählen polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs), die sich durch typische Packungsmuster im Kristall und die Stapelung in diskotischen Mesophasen auszeichnen.<sup>[2–4]</sup> Wir haben kürzlich Wege zu ausgedehnten PAHs gefunden, die systematisch Form und Größe der Scheiben zu verändern ermöglichen.<sup>[5]</sup> Der zentrale Schritt ist dabei die Einebnung von verzweigten Polyphenylen-Vorläufern durch Cyclodehydrierung. Wir stellen nun mit 3,4-Bis[4-(triisopropylsilyl)ethinyl]phenyl]-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon **3c** (Schema 1) einen



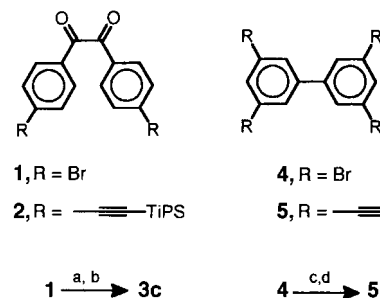
Schema 1. Tetraphenylcyclopentadienonderivate.

Baustein vor, der durch Diels-Alder-Cycloaddition rasch komplexe, hochverzweigte Polyphenylen-Strukturen sowie Dendrimere zu liefern vermag.

Unser Synthesekonzept beruht darauf, daß Tetraphenylcyclopentadienon **3a** bei der Diels-Alder-Cycloaddition mit Di-(Mono-)phenylacetylenen zu Hexa-(Penta-)phenylbenzolen führt.<sup>[6]</sup> In dem Diethinylderivat **3d** sind eine Dienfunktion und zwei Dienophilfunktionen miteinander kombiniert. Durch Triisopropylsilyl(TiPS)-Substituenten an den Dreifachbindungen (Verbindung **3c**) sollte deren Beteiligung an einer Cycloaddition jedoch blockiert werden können. Nach Diels-Alder-Cycloaddition von **3c** mit einer geeigneten Phenylacetylen-Verbindung könnten die TiPS-Gruppen abgespalten und die Diethinylfunktionen für weitere Diels-Alder-Cycloadditionen aktiviert werden.

Ein wichtiges Ziel der mit dieser Methode angestrebten Synthese von Polyphenylen-Vorläufern ist deren Einebnung durch intramolekulare Cyclodehydrierung zu PAHs und damit die Überführung von dreidimensionalen in zweidimensionale Kohlenwasserstoffstrukturen. Deshalb wählten wir das Tetraethinylbiphenyl **5** als Kern für eine Dendrimersynthese und das Diethinylhexaphenylbenzol **6** als Kern für die Erzeugung von Dendrimerausschnitten (Dendronen). Beide Ausgangsverbindungen lassen sich auf die Topologie eines 3,3'-disubstituierten Biphenyls reduzieren.

Zur Synthese von **3c** gingen wir von 4,4'-Dibrombenzol **1** aus, das bei der Kupplung nach Sonogashira et al.<sup>[7]</sup> mit Triisopropylsilylacetylen (TiPSA) das Benzil **2** in 86 % Ausbeute lieferte (Schema 2). **2** ließ sich in Gegenwart von Kaliumhydroxid mit 1,3-Diphenylaceton zu **3c** kondensieren.<sup>[8]</sup> Versuche, TiPSA direkt an **3b**<sup>[8]</sup> zu kuppeln, führten stets zur Hydrierung einer Doppelbindung im Cyclopentadienon.



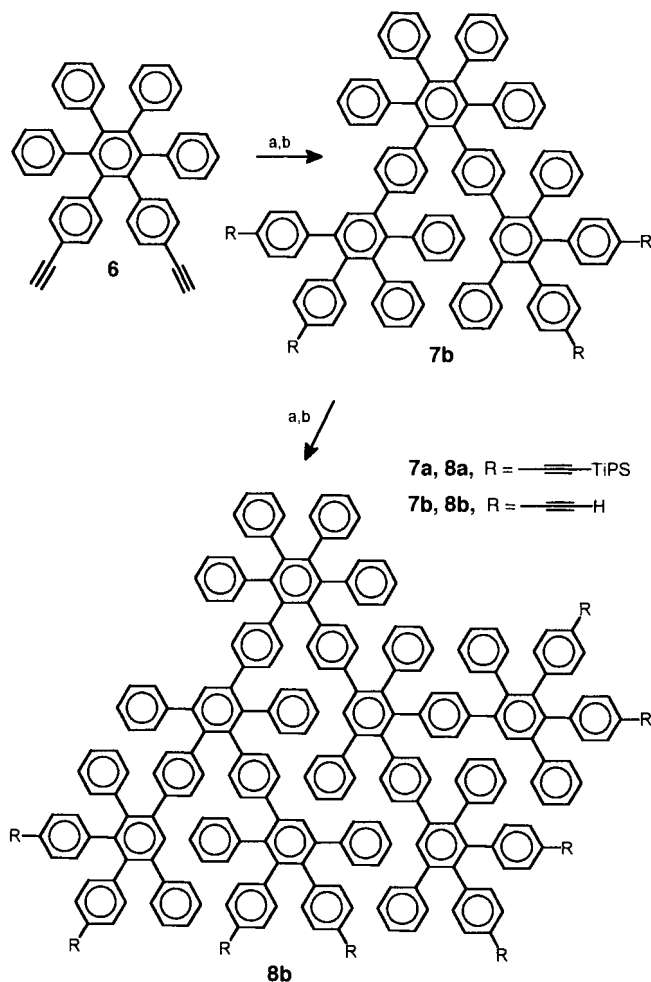
Schema 2. a) TiPSA, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], CuI, PPh<sub>3</sub>, Et<sub>3</sub>N/Toluol 2/1, 90 °C, 4 h (86 %); b) 1,3-Diphenylaceton, EtOH, KOH, Rückfluß, 15 min (21 %); c) TMSA, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], CuI, PPh<sub>3</sub>, Et<sub>3</sub>N/Toluol 2/1, 80 °C, 4 h (61 %); d) Bu<sub>4</sub>NF, THF, Raumtemperatur (RT), 2 h (98 %).

Für den Aufbau des Acetylenbausteins **6** stehen mehrere Wege zur Verfügung, von denen die [2 + 4]-Cycloaddition des Cyclopentadienons **3c** mit Tolan und die anschließende Abspaltung der TiPS-Gruppen mit Tetrabutylammoniumfluorid die einfachste Variante ist.<sup>[9]</sup> Das Tetraethinylbiphenyl **5** konnte durch Sonogashira-Reaktion des bekannten Tetrabrombiphenyls **4**<sup>[10]</sup> mit Trimethylsilylacetylen (TMSA) und anschließende Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppen gewonnen werden (Schema 2, 61 % Ausbeute).

Die Synthese von Dendronen unter Verwendung von **3c** ist in Schema 3 skizziert. Wir konnten nicht nur durch dessen Addition an **6** das Dendron **7a** herstellen, das in **7b** überführt wurde, sondern erhielten analog mit **3b** als Dienophil das korrespondierende bromsubstituierte Dendron. Die Bromsubstituenten sind Ausgangspunkt für weitere Funktionalisierungen. Bei **7**

[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. F. Morgenroth, E. Reuther  
 Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
 Ackermannweg 10, D-55128 Mainz  
 Telefax: Int. + 6131/379 350  
 E-mail: morgenr@alphix2.mpi-p-mainz.mpg.de

[\*\*] Wir danken Dr. J. Räder und Dipl.-Chem. K. Martin für die Aufnahme der MALDI-TOF- und LD-TOF-Massenspektren sowie Dr. M. Wagner und Dipl.-Chem. C. Kübel für die NMR-spektroskopischen Messungen. F. M. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium. Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung und vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert.



Schema 3. a) **3c**, Diphenylether/ $\alpha$ -Methylnaphthalin 1/1, 180–200 °C, 4 h (>85%); b) Bu<sub>4</sub>NF, THF, RT, 5 h (>97%).

handelt es sich um die erste Generation (G<sub>1</sub>) ausschließlich durch Verknüpfung von Benzolringen aufgebauter Dendrone. Der C<sub>146</sub>-Dendrimeraustein **7a** enthält bereits 17 Benzolringe und hat eine Molmasse von 2017 g mol<sup>-1</sup>. Durch Addition von **3c** an **7b** erhält man Verbindung **8a** als Dendron der zweiten Generation. In diesem Syntheseschritt erhöht sich die Zahl der Benzoleinheiten auf 37. Trotz seiner hohen Molmasse von 4261 g mol<sup>-1</sup> löst sich der C<sub>310</sub>-Baustein **8a** gut in organischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Chloroform und Dichlormethan und läßt sich NMR-spektroskopisch charakterisieren (Tabelle 1). Auch nach Abspaltung der Schutzgruppen (**8b**) bleibt die gute Löslichkeit erhalten.

Bei der Synthese von **8a** erwies sich die Reaktionsführung der [2+4]-Cycloaddition als entscheidend. Einfaches Erhitzen eines Gemisches beider Komponenten in Diphenylether führte zu Produktgemischen aus Di-, Tri- und Tetracycloadditionsprodukten. Dagegen entstand ausschließlich das TiPS-geschützte Dendron **8a**, wenn man zwei Äquivalente **3c** bei 180–200 °C in Diphenylether vorlegte und **7b**, in Methylnaphthalin gelöst, im Argongegenstrom zufügte. Nicht umgesetztes **3c** ließ sich nach der Reaktion säulenchromatographisch oder – noch einfacher – durch Umfällen aus Aceton mit Methanol abtrennen.

Ein wichtiges Modell zum Studium der Einebnung von Dendronen ist Verbindung **9**, die aus kommerziell erhältlichem **3a** und **6** zugänglich ist (Schema 4). Die Cyclodehydrierung von **9** unter Kovacic-Bedingungen<sup>[11]</sup> ergab den eingeebneten Kohlenwasserstoff **10** (Ausbeute 15%) neben teilweise cyclodehydrier-

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **7b**, **8a**, **10**, **11b**, **12a** und **14** [a].

<b>7b</b> : FD-MS: $m/z$ : 1393, ber. für C <sub>110</sub> H <sub>70</sub> 1392; <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 303 K): $\delta$ = 7.39 (s, 2H), 7.17–6.57 (br., 64H), 3.03–3.01 (br., 4H); <sup>13</sup> C-NMR (125 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 303 K): $\delta$ = 142.26, 142.23, 141.79, 141.77, 141.70, 141.64, 141.61, 141.30, 141.22, 140.74, 140.43, 139.95, 139.64, 139.06, 138.91, 132.43, 132.39, 132.35, 132.31, 131.84, 131.67, 131.37, 130.75, 129.14, 128.60, 127.93, 127.45, 127.39, 126.71, 126.14, 126.04, 120.28, 119.97; Schmp. > 300 °C
<b>8a</b> : MALDI-TOF-MS (in Gegenwart von Silber): $m/z$ : 4366, ber. für das Ion C <sub>310</sub> H <sub>310</sub> Si <sub>18</sub> -Ag <sup>+</sup> 4368; <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 303 K): $\delta$ = 7.42–6.40 (br., 142H), 1.24–1.00 (br., 168H); <sup>13</sup> C-NMR (125 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 303 K): $\delta$ = 142.20, 141.90, 141.50, 141.21, 141.13, 141.08, 140.76, 140.31, 140.04, 139.37, 139.55, 139.75, 138.92, 138.78, 138.65, 138.51, 131.97, 131.78, 131.38, 131.25, 131.02, 130.74, 130.27, 130.20, 128.86, 128.57, 128.06, 127.90, 127.37, 127.22, 126.89, 126.82, 126.50, 125.95, 125.80, 125.70, 121.19, 120.90, 107.33, 90.93, 90.83; Schmp. 300 °C (Zers.)
<b>10</b> : LD-TOF-MS: $m/z$ : 1258, ber. für C <sub>102</sub> H <sub>32</sub> 1257; Schmp. > 300 °C
<b>11b</b> : FD-MS: $m/z$ : 1869, ber. für C <sub>148</sub> H <sub>90</sub> 1868; <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 303 K): $\delta$ = 7.25–7.21 (br, 12H), 7.14–6.97 (br, 28H), 6.88–6.68 (br, 38H), 6.45–6.38 (br, 4H), 3.03–3.00 (br., 8H); <sup>13</sup> C-NMR (125 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 303 K): $\delta$ = 141.54, 141.49, 141.27, 141.11, 141.00, 140.67, 140.04, 139.31, 138.66, 132.11, 131.87, 131.84, 131.79, 131.18, 130.88, 130.31, 128.12, 127.64, 127.01, 126.93, 126.50, 119.80, 119.50, 83.78, 77.43, 77.33; Schmp. > 300 °C
<b>12a</b> : MALDI-TOF-MS (in Gegenwart von Kalium): $m/z$ : 7645, ber. für das Ion C <sub>548</sub> H <sub>570</sub> Si <sub>16</sub> K <sup>+</sup> 7645; (in Gegenwart von Lithium): $m/z$ : 7612, ber. für das Ion C <sub>548</sub> H <sub>570</sub> Si <sub>16</sub> Li <sup>+</sup> 7613; <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 303 K): $\delta$ = 7.40 (br., 3H), 7.34 (br., 3H), 7.24–6.30 (br, 228H), 1.09–1.08 (br., 336H); <sup>13</sup> C-NMR (125 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 303 K): $\delta$ = 142.32, 141.82, 141.65, 141.60, 141.53, 141.18, 140.46, 139.96, 139.87, 139.08, 132.40, 132.23, 132.19, 131.82, 131.69, 131.45, 131.17, 130.85, 130.62, 130.59, 129.30, 128.98, 128.49, 128.38, 127.78, 127.27, 126.64, 121.60, 121.31, 107.73, 91.35, 91.27, 19.19, 12.35, 12.13, 11.99, 11.90; Schmp. > 300 °C
<b>14</b> : LD-TOF-MS: $m/z$ : 1621, ber. für C <sub>132</sub> H <sub>34</sub> 1620; Schmp. > 300 °C

[a] Als Matrix für die Aufnahme der MALDI-TOF-Massenspektren diente 1,8,9-Trihydroxyanthracen. Die chemischen Verschiebungen der NMR-Spektren sind jeweils auf den Protonenrestgehalt der deuterierten Lösungsmittel kalibriert [17].

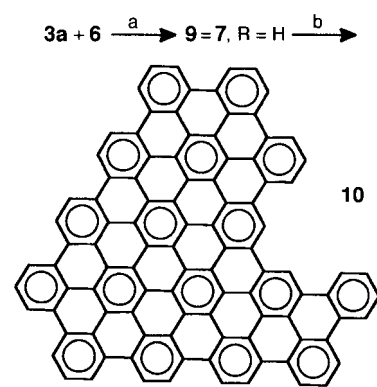
ten Verbindungen. **10** wurde massenspektrometrisch anhand der um 38 Masseneinheiten (2 × 19 Wasserstoffatomen) geringeren Masse als **9** identifiziert (Tabelle 1).

Die Diels-Alder-Reaktion des Kerns **5** mit **3c** lieferte die erste Dendrimergeneration **11a** mit 22 Benzolringen, die zu **11b** entschützt wurde. Dessen Umsetzung mit **3c** ergab die zweite Generation **12a** (Schema 5).

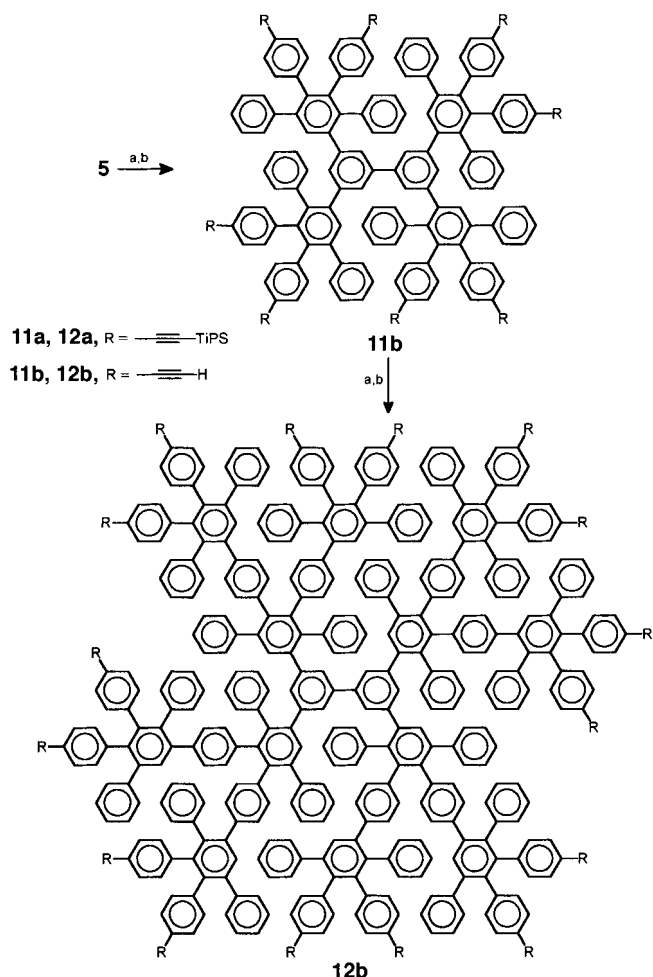
Wir gelangten somit in zwei Reaktionsschritten selektiv vom C<sub>220</sub>-Baustein **11a** mit einer Molmasse von 3119 g mol<sup>-1</sup> zum C<sub>548</sub>-Baustein **12a**, der mit 7606 g mol<sup>-1</sup> die 2.4fache Molmasse hat.

Ungeachtet der hohen Molmasse sind sowohl **11a,b** als auch **12a,b** gut in organischen Lösungsmitteln löslich und lassen sich sowohl massenspektrometrisch als auch NMR-spektroskopisch charakterisieren (Tabelle 1). Auch bei den Synthesen von **11a** und **12a** erwies es sich zur Vermeidung von Produktgemischen als erforderlich, das Dienophil portionsweise zu einem Überschuß des Diens zuzugeben.

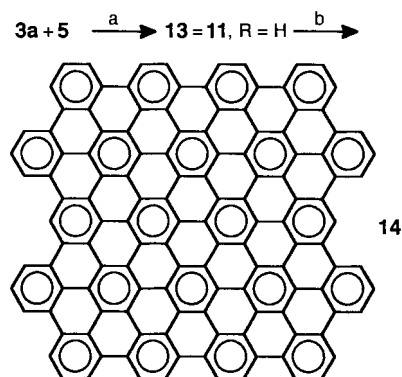
Zur Synthese flächig ausgedehnter PAHs lag die Umsetzung des Tetraethinylbiphenyls **5** mit Tetraphenylcyclopentadienon **3a** zum Polyphenylenvorläufer **13** nahe (Schema 6). Unter Cy-



Schema 4. a) Diphenylether/ $\alpha$ -Methylnaphthalin 1/1, 250 °C, 12 h (89%); b) CuCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>, RT, 100 h (15%).



Schema 5. a) **3c**, Diphenylether/ $\alpha$ -Methylnaphthalin 1/1, 180–200 °C, 4 h (>85%); b)  $\text{Bu}_4\text{NF}$ , THF, RT, 5 h (>98%).



Schema 6. a) Diphenylether/ $\alpha$ -Methylnaphthalin 1/1, 250 °C, 2 h (91%); b)  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ , 100 °C, 9 h (83%).

clodehydrierungsbedingungen entstand aus **13** unter Bildung von 28 neuen Bindungen in einer Ausbeute von 83% **14**, das planarisierte Gegenstück zu **11**, der ersten Generation eines Dendrimerbausteins. Wie im Falle von **10** gestaltete sich die spektroskopische Charakterisierung von **14** wegen der extrem geringen Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln als schwierig, daher erfolgte seine Identifizierung massenspektrometrisch anhand der um 56 Masseneinheiten ( $2 \times 28$  Wasserstoffatomen) geringeren Masse als **13** (Tabelle 1).

Auf dem hier vorgestellten Weg sind Polyphenylen-Dendrimere durch direkte C-C-Verknüpfung<sup>[12–16]</sup> aus 1,2-Diphenylsubstituierten Arenbausteinen zugänglich, und es lassen sich die jeweils  $G_1$  entsprechenden Polyphenylene **9** und **13** zu den scheibenförmigen polycyclischen Arenen **10** bzw. **14** fusionieren. Derzeit untersuchen wir, wie sich der steigende Verzweigungsgrad der Polyphenylene beim Übergang zu höheren Dendrimergenerationen ( $>G_3$ ) auf die konformative Beweglichkeit und die Möglichkeit zur Einebnung in ausgedehnte PAHs auswirkt.

Eingegangen am 7. Oktober 1996 [Z9619]

**Stichworte:** Arene · Cyclisierungen · Dendrimere · Diels-Alder-Reaktionen · Polycyclen

- [1] B. Dietrich, P. Viout, J. M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1993.
- [2] E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, London, 1972; M. Zander, *Polycyclische Aromaten – Kohlenwasserstoffe und Fullerene*, Teubner, Stuttgart, 1995.
- [3] A. Gavezzotti, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1988**, *44*, 427–434; G. R. Desiraju, A. Gavezzotti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 621–622.
- [4] H. Bengs, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, H. Ringsdorf, K. Siemensmeyer, *Liq. Cryst.* **1991**, *15*, 565–574; D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häußling, W. Paulus, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 276–280; P. Herwig, C. Kayser, H. W. Spieß, K. Müllen, *ibid.* **1996**, *8*, 510–513.
- [5] M. Müller, H. Mauermann-Düll, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1751–1754; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1583–1586; M. Müller, J. Petersen, R. Strohmeier, C. Günther, N. Karl, K. Müllen, *ibid.* **1996**, *108*, 947–950 bzw. **1996**, *35*, 886–888; A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *ibid.* **1995**, *107*, 1768–1770 bzw. **1995**, *34*, 1609–1611.
- [6] W. Dilthey, W. Schommer, H. Dierichs, O. Tröskén, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, *66*, 1627–1628; W. Dilthey, G. Hurtig, *ibid.* **1934**, *67*, 2004–2007.
- [7] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627–630.
- [8] a) M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli, E. I. Becker, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 261–367; b) W. Broser, J. Reusch, H. Kurreck, P. Siegle, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1715–1724.
- [9] **6** ist auch durch Palladium-katalysierte Kupplung von Triisopropylsilylacetilen an das von Broser et al. beschriebene 1,2-Bis(4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetra-phenylbenzol [8b] zugänglich.
- [10] F. L. W. van Roosmalen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1934**, *53*, 359–379.
- [11] P. Kovacic, F. W. Koch, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3176–3181.
- [12] T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 346–349; T. M. Miller, T. X. Neenan, R. Zayas, H. E. Bair, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1018–1025.
- [13] A. Bashir-Hashemi, H. Hart, D. L. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6675–6679; H. Hart, A. Bashir-Hashemi, J. Luo, M. Meador, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1641–1654.
- [14] Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1394–1396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1354–1356.
- [15] A. Rajca, S. Utamapanya, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10688–10694; A. Rajca, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2557–2563.
- [16] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules*, VCH, Weinheim, 1996; J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker in *Comprehensive Polymer Science* (Hrsg.: G. Allen, S. L. Aggarwal, S. Russo), 2. Aufl., Elsevier, Oxford, **1996**, S. 70–129.
- [17] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun,  *$^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$* , Thieme, Stuttgart, **1984**, S. 74.