

Die Signalverbreiterung schließt gegenwärtig eine exakte Molekülmassenbestimmung und den Beweis für die quantitative Entfernung von 108 Wasserstoffatomen aus. Arbeiten zur Synthese, Handhabung und Charakterisierung extrem großer PAHs ($\geq C_{222}$) sind im Gange.

Eingegangen am 11. Dezember 1996 [Z 9867]

Stichworte: Arene · Cycloadditionen · Cyclodehydrierungen · Diels-Alder-Reaktionen · Superacene

- [1] A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1768–1770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1609–1611.
 [2] P. Herwig, C. Kayser, H. W. Spiess, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 510–513.
 [3] G. Desiraju, A. Gavezzoti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 621–622.
 [4] Der Name „Superbenzol“ ist mit **1** [5a] und „Kekulen“ [5b] in bezug auf mögliche erhöhte Aromatizität assoziiert worden. Wir verwenden diesen Begriff lediglich um den Aufbau der großen PAHs zu verdeutlichen.
 [5] a) E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, London, **1972**; b) H. A. Staab, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 383–385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 372–374; H. A. Staab, F. Diederich, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3487–3503; siehe auch: J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 865–868.
 [6] N. Schore in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 1129–1162.
 [7] M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli, E. I. Becker, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 261–367.
 [8] 1,2-Diaryl-1,2-diketone sind aus den entsprechenden Aryllithium-Verbindungen und 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion leicht zugänglich: U. T. Mueller-Westerhoff, M. Zhou, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4988–4992.
 [9] Unsere verbesserte Synthese von 1,3-Diarylacetonderivaten basiert auf den folgenden zwei Berichten: Y. Kimura, Y. Tomito, S. Nakanishi, Y. Otsuji, *Chem. Lett.* **1979**, 321–322; H. des Abbayes, J. Clement, P. Laurent, G. Tanguy, N. Thilmont, *Organometallics* **1988**, *7*, 2293–2299.
 [10] Verbindungen **10** und **12** sind beschrieben: W. Ried, D. Freitag, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 932–942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 835–844.
 [11] S. S. Elmorsy, A. Pelter, K. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4175–4176.
 [12] 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.
 [13] Wir danken Dipl.-Chem. M. Müller für die Experimente und Prof. K. Seddon für seine Gastfreundschaft und die Bereitstellung von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrachloroaluminat, der ionischen Flüssigkeit, die bei den Experimenten verwendet wurde.
 [14] Experimente durchgeführt von Prof. N. Karl, Universität Stuttgart.
 [15] Alle Polyphenylenvorstufen zeigen temperaturabhängige Änderungen der Linienform in den NMR-Spektren, was auf das Vorhandensein mehrerer Rotationsisomere hindeutet. Die ^{13}C -NMR-Spektren von Tabelle 1 wurden oberhalb der Koaleszenztemperatur diese Verbindungen erhalten.
 [16] Viele weitere hochsiedende Lösungsmittel wurden verwendet, aber die höchste Löslichkeit (welche jedoch nicht hoch genug war, um ein ^1H -NMR-Spektrum aufzunehmen) wurde im Fall von $[\text{D}_4]\text{o}$ -Dichlorbenzol beobachtet.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe durch Cyclodehydrierung und Gerüstumlagerung von Oligophenylenen**

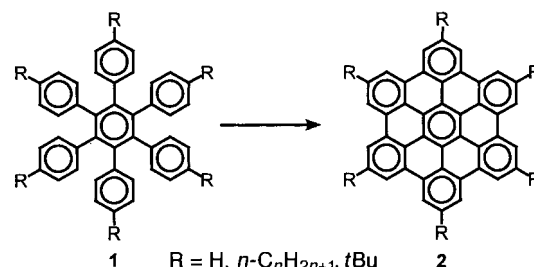
Markus Müller, Vivekanantan S. Iyer, Christian Kübel, Volker Enkelmann und Klaus Müllen*

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) gewinnen auf den Gebieten der Molekular- und Optoelektronik an

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. M. Müller, Dr. V. S. Iyer, Dipl.-Chem. C. Kübel, Priv.-Doz. Dr. V. Enkelmann
 Max-Planck-Institut für Polymerforschung
 Ackermannweg 10, D-55128 Mainz
 Telefax: Int. +6131/379350
 E-mail: muellen@mpip-mainz-mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert. Wir danken Dr. J. Räder und Dipl.-Chem. K. Martin, Mainz, für die LD-TOF-Massenspektren sowie Prof. F.-G. Klärner und Dipl.-Chem. M. Kamieth, Bochum, für Unterstützung bei den MM3*- und AM1-Rechnungen. V.S.I. dankt der Max-Planck-Gesellschaft und C.K. dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.

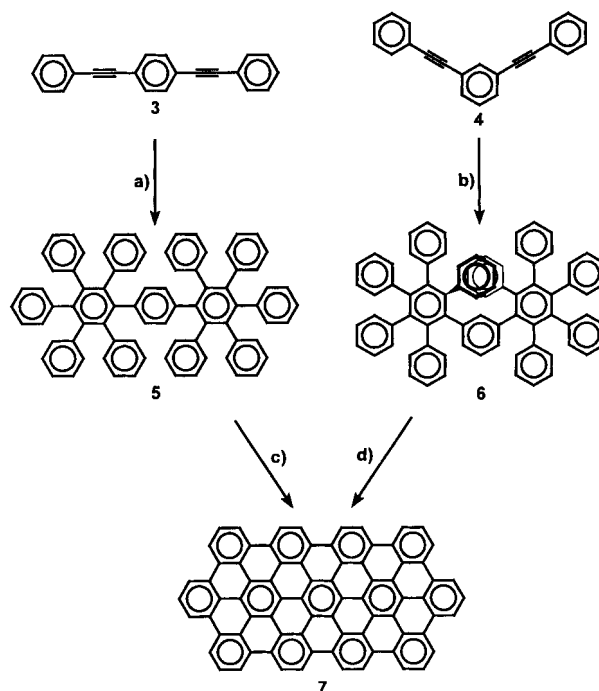
Bedeutung und sind aufgrund ihres Modellcharakters für Graphit auch von theoretischem Interesse.^[1, 2] Wir konnten zeigen, daß die oxidative Cyclodehydrierung von Oligophenylenvorläufern, wie beispielsweise die Cyclisierung von Hexaphenylbenzol (HPhB) **1** zu Hexa-*peri*-hexabenzocoronon (HBC) **2** (Schema 1), als milde Methode zur Synthese von PAHs in hohen Ausbeuten dient.^[3, 4] Die Oligophenylenen müssen hierbei unter Wasserstoffabspaltung und C-C-Bindungsknüpfung eine Planarisierung zu PAHs ermöglichen.



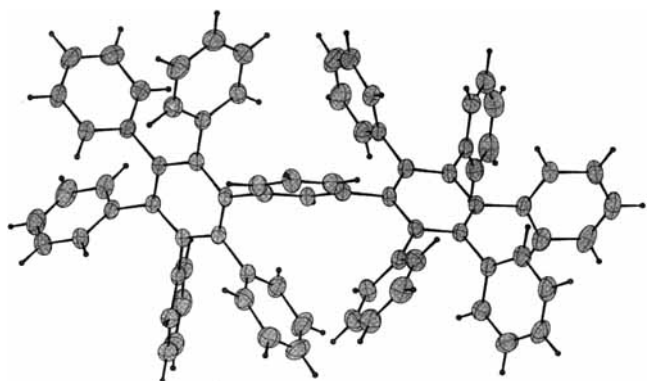
Schema 1. Oxidative Cyclodehydrierung von Hexaphenylbenzol (HPhB) **1** zu Hexa-*peri*-hexabenzocoronon (HBC) **2**.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Oligophenylenen, in denen diese Einebnung durch räumliche Überlagerung von Phenylenheiten oder durch gespannte, andere als sechsgliedrige Ringe verhindert wird. Es wird für die intramolekulare Cyclodehydrierung gezeigt, wie überraschend glatt verlaufende Gerüstumlagerungen unter Abbau sterischer Spannung planare PAHs aus „nicht-planarisierbaren“ Oligophenylenen liefern.

Ausgehend von 1,3-Di(phenylethynyl)benzol **4** wurde durch zweifache Diels-Alder-Addition von 1,2,3,4-Tetraphenylcyclopenta-1,3-dienon (Tetracyclon) unter Kohlenmonoxidextrusion das Oligophenylderivat **6** erhalten, das ein Stellungsisomer des Oligophenylen **5**^[5] ist (Schema 2). Die Struktur von **6** im



Schema 2. a) und b) 1,2,3,4-Tetraphenylcyclopenta-1,3-dienon/220 °C/Diphenylether/2d; a) 97%, b) 95%; c) und d) Kupfer(II)-triflat bzw. Kupfer(II)-chlorid-Aluminium(III)-chlorid/Raumtemperatur/Schwefelkohlenstoff/2 d./quantitative Ausbeute.

Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall.

Kristall (Abb. 1) zeigt deutlich die räumliche Überlagerung der beiden zum Molekülzentrum gerichteten Phenylreste.^[6]

Unterwirft man **5** den milden Reaktionsbedingungen der Cyclodehydrierung mit Kupfer(II)-Salzen und Aluminium(III)-chlorid, so bildet sich erwartungsgemäß der polybenzoide $C_{78}H_{26}$ -Kohlenwasserstoff **7**, dessen quantitative Entstehung durch Laserdesorptions-Flugzeitmassenspektrometrie (LD-TOF-MS) nachgewiesen wurde. Eine analog durchgeführte Cyclodehydrierung des *meta*-Oligophenylens **6** könnte im Prinzip die Bildung polyaromatischer Spezies mit helicaler Chiralität ermöglichen (Abb. 2).^[7]

Semiempirische AM1-Rechnungen^[8] zeigen, daß die Produkte mit partiell cyclisierten Hexaphenylbenzoluntereinheiten (HPhB, vergleiche **1**), die über eine *meta*-Phenylenstruktur verbrückt sind, energiereicher sind als das weitergehend dehydrierte, helicale $C_{78}H_{32}$ (6-5)-Derivat (Abb. 2). (Zur Kennzeichnung der unterschiedlichen Dehydrierungsstufen wird zusätzlich zur Summenformel die Anzahl der neu geknüpften C-C-Bindungen für jede der beiden HPhB-Untereinheiten an der zentralen *meta*-Phenylen-Verbrückung angegeben.) Bemerkenswert ist, daß das Oligophenyl **6** eine wesentliche energetische Stabilisierung erst durch die vollständige Cyclisierung einer HPhB-Untereinheit zum HBC erfährt, während die teilweise Cyclodehydrierung beider HPhB-Untereinheiten von **6** im Vergleich zu $C_{78}H_{42}$ (6-0) zu energiereicheren Produkten führt.

Das Experiment zeigt, daß es während der Cyclisierung zu einer quantitativ verlaufenden 1,2-Phenylverschiebung am zentralen *meta*-substituierten Benzolring von **6** (Abb. 1) und zur Bildung des 30 kcal mol^{-1} stabileren, planaren $C_{78}H_{26}$ -PAHs **7**^[8] kommt. Während selbst bei der Bildung eines helicenartigen „Graphitausschnittes“ $C_{78}H_{32}$ (6-5) nur elf neue Bindungen geknüpft werden sollten, kann LD-TOF-massenspektrometrisch der Verlust von 28 Wasserstoffato-

men unter Bildung von 14 neuen C-C-Bindungen nachgewiesen werden. Ein Vergleich der IR-Spektren der jeweiligen Cyclodehydrierungsprodukte von **5** und **6** belegt, daß es sich in beiden Fällen um den gleichen $C_{78}H_{26}$ -Kohlenwasserstoff **7** handelt.

In Analogie zur Synthese des *meta*-Oligophenyls **6** wurde ausgehend von der Phenylethynylverbindung **8** durch dreifache Diels-Alder-Reaktion mit Tetracyclon das zweifach *meta*-verbrückte Oligophenylenderivat **9** erhalten (Schema 3). Im Gegensatz zum Oligophenyl **6** kann Verbindung **9** während der Cyclodehydrierung selbst durch 1,2-Phenylverschiebungen nicht mehr in ein einheitliches, thermodynamisch begünstigtes und planares Reaktionsprodukt überführt werden. Als Konsequenz kommt es zu intermolekularen Phenylübertragungen und Fragmentierungsreaktionen, die zur Bildung der massenspektrometrisch nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe **2** (mit $R = H$), **7** sowie **13** führen.

Als Oligophenylvorläufer mit starker Krümmung wurde das Octaphenyltetraphenyl **12** (Abb. 3) synthetisiert. Es entsteht

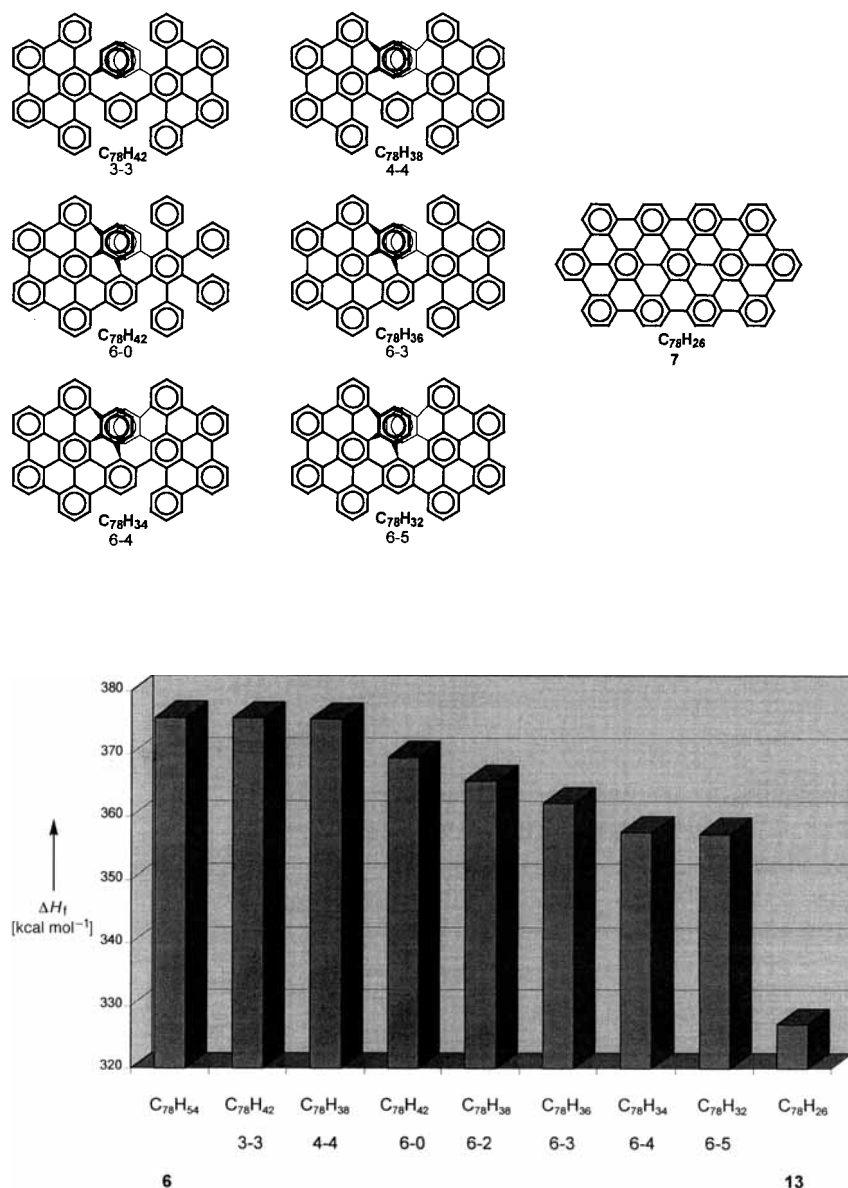
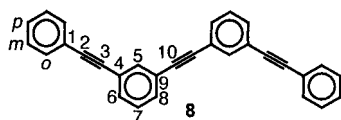
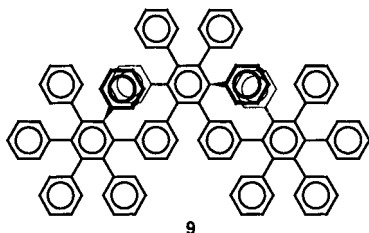


Abb. 2. Prinzipiell möglichen Cyclisierungsprodukte von **6** sowie deren relative Energien [8]. Zur Kennzeichnung der unterschiedlichen Dehydrierungsstufen werden zusätzlich zur Summenformel die Anzahl der neu geknüpften C-C-Bindungen für jede der beiden Hexaphenylbenzol-Untereinheiten an der zentralen *meta*-Phenylen-Verbrückung angegeben.



a)



9

Schema 3. a) 1,2,3,4-Tetraphenylcyclopenta-1,3-dienon (im Überschuß)/220 °C/Diphenylether/14 d/43 %.

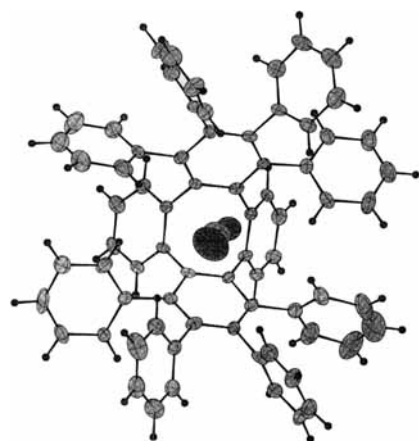
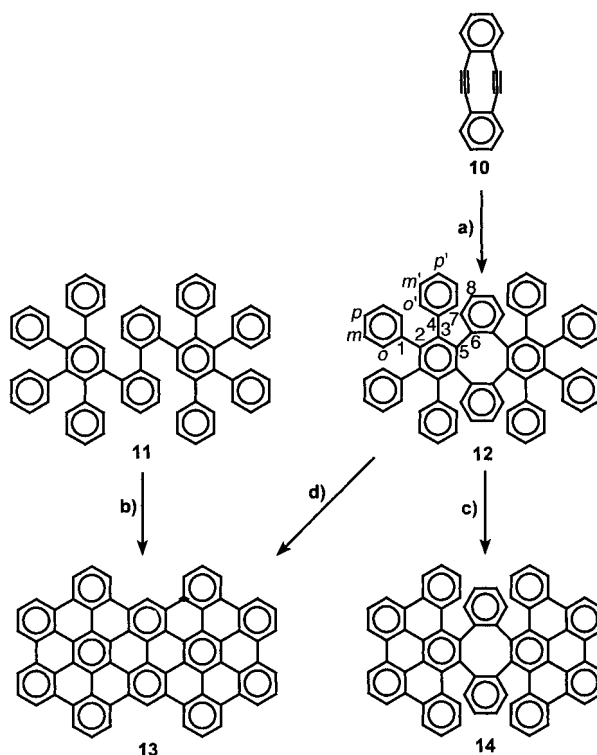


Abb. 3. Struktur von **12** im Kristall.

ausgehend von der stark gespannten Phenylethynylverbindung **10**^[9] durch zweifache Diels-Alder-Addition mit Tetracyclon (Schema 4). Obwohl Verbindung **10** als thermisch instabil beschrieben wird,^[9] war die zweifache [4 + 2]-Cycloaddition bei 150 °C und 12 stündiger Reaktionszeit in 95 % Ausbeute zu **12** möglich. Die Struktur von **12** im Kristall zeigt die Wannenkonformation des zentralen Achtrings.^[6] In den so gebildeten Hohlraum lagert sich ein Schwefelkohlenstoffmolekül ein, wie es bei anderen Tetraphenylenderivaten ebenfalls beobachtet wird.^[10]

Bei der oxidativen Cyclodehydrierung des Tetraphenylens **12** zeigt sich, daß in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur unterschiedliche Produkte gebildet werden: Kupfer(II)-chlorid/Aluminium(III)-chlorid in Schwefelkohlenstoff (30 °C) bewirken die quantitative Abspaltung von zwölf Wasserstoffatomen unter Bildung von sechs neuen C-C-Bindungen, wie feld-desorptions(FD)- sowie LD-TOF-massenspektrometrisch bewiesen wurde. Es liegt nahe, daß es sich bei dem Cyclodehydrierungsprodukt um Verbindung **14** handelt, obwohl diese sich wegen ihrer geringen Löslichkeit einer NMR-spektroskopischen Untersuchung entzieht.

Anders verläuft die bei 80 °C in 1,1,2,2-Tetrachlorethan durchgeführte Cyclodehydrierung von **12**. Der LD-TOF-Massenspektrometrie zufolge sind 22 Wasserstoffatome abstrahiert und elf neue Bindungen geknüpft worden (Ausbeute quantitativ). Erklärbar wird dieses Ergebnis, wenn man eine Umlagerung der zentralen Tetraphenyleinheit von **12** in eine Dibenzopyrenstruktur sowie eine nachfolgende vollständige Einebnung



Schema 4. a) 1,2,3,4-Tetraphenylcyclopenta-1,3-dienon/150 °C/Diphenylether/12 h/95 %; b) 1) Kupfer(II)-chlorid-Aluminium(III)-chlorid/140 °C/1,1,2,2-Tetrachlorethan/2 d; 2) *t*-Butyllithium in Hexan/45 °C/1 d; Ausbeute über beide Stufen: 80 %; c) Kupfer(II)-chlorid-Aluminium(III)-chlorid/30 °C/Schwefelkohlenstoff/1 d; d) Kupfer(II)-chlorid-Aluminium(III)-chlorid/80 °C/1,1,2,2-Tetrachlorethan/12 h/quantitative Ausbeute.

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten von **5**–**9** und **11**–**13**.

5 : MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 990(100) [M^+]; ^{13}C -NMR (500 MHz, $[\text{D}_2]$)1,1,2,2-Tetrachlorethan, 140 °C): δ = 141.18, 141.10, 141.07, 140.76, 140.56, 137.39, 131.86, 131.75, 131.72, 130.46, 126.69, 126.50, 126.45, 125.08, 125.01; Schmp. > 462–463 °C [5].
6 : MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 990(100) [M^+]; ^{13}C -NMR (500 MHz, $[\text{D}_2]$)1,1,2,2-Tetrachlorethan, 140 °C): δ = 132.07, 131.76, 126.63, 126.42, 125.18, 125.06, 124.99; Schmp. 285 °C.
7 : MS (LD-TOF): m/z (%) = 962(100) [M^+] (geeicht auf C_{60} und C_{70}); IR (KBr): ν = 3059, 2967, 2892, 2850, 1576, 1411, 1320, 1217, 805, 751 cm^{-1} ; Schmp. > 300 °C.
8 : MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 378(100) [M^+], 189(7) [M^{2+}]; ^{13}C -NMR (500 MHz, $[\text{D}_2]$)1,1,2,2-Tetrachlorethan, 80 °C): δ = 134.94 (C-5); 132.07, 128.89 (C-o, C-m); 131.94, 131.80, 129.10, 129.00 (C-p, C-6, C-7, C-8); 124.21, 123.89, 123.43 (C-1, C-4, C-9), 90.45, 89.50, 88.80 (C-2, C-3, C-10); Schmp. 265 °C.
9 : MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 1448(100) [M^+]; ^{13}C -NMR (500 MHz, $[\text{D}_2]$)1,1,2,2-Tetrachlorethan, 140 °C): δ = 141.77, 141.26, 141.15, 140.67, 140.49, 140.30, 140.10, 139.90, 139.63, 138.63, 138.37, 132.09, 131.99, 131.75, 126.72, 126.61, 126.44, 126.37, 125.40, 125.11, 124.97; Schmp. > 300 °C.
11 : MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 914(100) [M^+]; ^{13}C -NMR (500 MHz, $[\text{D}_2]$)1,1,2,2-Tetrachlorethan, 130 °C): δ = 142.28, 141.85, 140.83, 140.38, 140.25, 140.01, 139.58, 139.39, 133.00, 131.85, 130.39, 129.97, 127.36, 126.84, 126.47, 126.06, 125.83, 125.63, 125.21, 123.49, 119.20; Schmp. 238–240 °C [5].
12 : MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 912(100) [M^+]; ^{13}C -NMR (500 MHz, $[\text{D}_2]$)1,1,2,2-Tetrachlorethan, 130 °C): δ = 142.59, 142.25, 142.15, 141.87, 141.30, (C-1, C-2, C-3, C-4, C-5); 139.86 (C-6); 133.82, 133.23 (C-o, C-o'); 127.75, 127.74 (C-m, C-m'); 132.15, 126.60, 126.22, 126.10 (C-p, C-p', C-7, C-8); Schmp. > 280 °C.
13 : MS (LD-TOF): m/z (%) = 890(100) [M^+] (geeicht auf C_{60} und C_{70}); IR (KBr): ν = 2948, 2924, 1585, 1466, 1361, 1198, 1055, 865, 801, 746 cm^{-1} ; Schmp. > 300 °C.

der verbleibenden äußeren Phenylsubstituenten annimmt (Schema 4, Reaktionsweg d).

Die zur Überprüfung dieser Annahme durchgeführte Cyclisierung des Oligophenyls **11**^[5] mit Kupfer(II)-Salzen führte

laut Massenspektrometrie in 98% Ausbeute zum erwarteten polybenzoiden $C_{72}H_{26}$ -Kohlenwasserstoff **13** (Schema 4).^[11] Auch hier zeigt ein Vergleich der IR-Spektren der jeweiligen Cyclodehydrierungsprodukte von **11** und **12**, daß es sich in beiden Fällen um den gleichen $C_{72}H_{26}$ -Kohlenwasserstoff **13** handelt.

Die hier vorgestellten Umlagerungen belegen, daß die treibende Kraft der intramolekularen Cyclodehydrierung im erheblichen Energiegewinn der planaren PAH-Zielverbindungen gegenüber den energiereicheren Oligophenylenvorläufern und teilcyclisierten Produkten besteht. In Kürze werden wir über die Synthese von nicht-planaren PAHs berichten, die durch intramolekulare Cyclodehydrierung unter gleichzeitiger Fünfringbildung entstehen.

Eingegangen am 11. Dezember 1996 [Z 9868]

Stichworte: Arene • Cyclodehydrierungen • Graphitausschnitte • Polycyclen • Umlagerungen

- [1] E. Clar, *Aromatische Kohlenwasserstoffe – Polycyclische Systeme*, Springer, Berlin **1952**; E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, London, **1972**; M. Zander, *Polycyclische Aromaten – Kohlenwasserstoffe und Fullerene*, Teubner, Stuttgart, **1995**.
- [2] J. R. Dias, *Handbook of Polycyclic Hydrocarbons – Part a: Benzenoid Hydrocarbons*, Elsevier, Amsterdam, **1987**; *Top. Curr. Chem.* **153** (Advances in the Theory of Benzenoid Hydrocarbons) **1990**.
- [3] A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1768–1770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1609–1611.
- [4] 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. Strohmaier, C. Günther, N. Karl, K. Müllen, *ibid.* **1996**, *108*, 947–950 bzw. **1996**, *35*, 886–888.
- [5] W. Ried, K. H. Bönighausen, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1769–1773; M. A. Ogliaruso, L. A. Shadoff, E. I. Becker, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2725–2728; M. A. Ogliaruso, E. I. Becker, *ibid.* **1965**, *30*, 3354–3360; W. Ried, D. Freitag, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 932–942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 835–844; W. Ried, V. B. Saxena, *ibid.* **1968**, *80*, 366 bzw. **1968**, *7*, 378.
- [6] Kristallstrukturanalysen wurden auf einem Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $CuK\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) bei Raumtemperatur durchgeführt. Gitterparameter wurden durch Kleinste-Quadrate-Analysen der Winkel von 25 Reflexen ($\theta > 25^\circ$) erhalten. Die Intensitäten wurden mit $\theta/2\theta$ -Scans gemessen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst, C-Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, die H-Atome wurden in einem Riding-Modell berücksichtigt. Empirische Absorptionskorrektur; verwendete Programme: Molin, SIR92, CRYSTALS. – **6**: monoklin, $C2/c$, $a = 24.9306(11)$, $b = 7.4880(7)$, $c = 30.223(1) \text{ \AA}$, $\beta = 94.353(4)^\circ$, $V = 5625.7(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.169 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 4.686 \text{ cm}^{-1}$, 5915 Reflexe, davon 3768 beobachtet ($I > 3\sigma(I)$), $R = 0.045$, $R_w = 0.069$. – **12**: orthorhombisch, $Pna2_1$, $a = 24.131(1)$, $b = 19.702(1)$, $c = 11.7149(9) \text{ \AA}$, $V = 5569.6(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.18 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 11.51 \text{ cm}^{-1}$, 5159 Reflexe, davon 2372 beobachtet ($I > 3\sigma(I)$), $R = 0.075$, $R_w = 0.083$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-406814 und 406815 angefordert werden.
- [7] N. D. Willmore, L. Liu, T. J. Katz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1081–1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1093–1094; H. A. Staab, M. Diehm, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8357–8360; K. K. Laali, J. J. Houser, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 1303–1308.
- [8] Vor der Berechnung der Bildungsenthalpien wurde eine komplette Geometrieoptimierung der Moleküle mit dem MM3*-Kraftfeld im Programmpaket Macromodels 5.0 durchgeführt. Als Ausgangsgeometrien wurden dazu je nach Symmetrie der Verbindungen 6 bis 72 Konformere verwendet, die durch Torsion um die zentralen meta-Phenyleneinheiten um 20° erhalten werden. Die Konformere aus der MM3*-Rechnung wurden als Ausgangsgeometrien für die Geometrieoptimierung mit anschließender Bestimmung der Bildungsenthalpien anhand von AM1-Rechnungen im Programm SPARTAN verwendet. Bei der Kraftfeld- und der semiempirischen Rechnung erhält man Konformere mit fast gleicher Geometrie, nur im Fall des $C_{78}H_{42}$ (6-0) weichen die Torsionswinkel für die zentrale meta-Phenyleneinheit um 20° voneinander ab.
- [9] H. N. L. Wang, P. J. Garrat, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5604–5605.
- [10] N. C. Huang, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 543; H. N. C. Wong, Yuet-Ming Man, T. C. W. Mak, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 6359.
- [11] V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1676–1679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, Nr. 15.

Übergangsmetallkatalyse in fluorhaltigen Medien: Anwendung eines neuen Immobilisierungsprinzips auf die Rh-katalysierte Hydroborierung**

Jerrick J. J. Juliette, István T. Horváth* und J. A. Gladysz*

Die Katalyse ist ein wesentlicher Aspekt bei der ständigen Suche nach neuen oder verbesserten chemischen Umwandlungen. Zwei der derzeit am intensivsten bearbeiteten Ansätze sind 1) die Verwendung von unkonventionellen Reaktionsmedien und 2) die Entwicklung neuer Strategien zur Katalysatorimmobilisierung oder -rückgewinnung für eine Wiederverwendung.^[1] Wir haben hierzu eine vom Konzept her neue Verfahrensweise, die „fluorige Zweiphasenkatalyse“ (fluorous biphasic catalysis), entwickelt.^[2] Wie bereits beschrieben,^[2, 3] umfaßt dieses Verfahren die Modifizierung von Katalysatoren mit Fluoralkylgruppen (den „Ponytails“) wie $(CH_2)_x(CF_2)_yCF_3$ ($x \geq 5$), die hohe Affinitäten für fluorhaltige Reaktionsmedien aufweisen. Durch die $(CH_2)_x$ -Spacer werden die aktiven Stellen von den elektronenziehenden Fluoratomen isoliert. Viele organische Lösungsmittel bilden mit fluorierten Lösungsmitteln zwei Phasen, die sich in einigen Fällen allerdings oberhalb Raumtemperatur mischen können. Die Reaktionen können daher unter zwei- oder einphasigen Bedingungen durchgeführt werden. Beim Aufarbeiten bleiben die entsprechend modifizierten Katalysatoren in der Fluorkohlenwasserstoff-Phase.

Zwar werden Anwendungen der fluorigen Zweiphasenchemie in rascher Folge aus vielen Arbeitsgruppen bekannt, doch werden hierbei zumeist stöchiometrische Mengen an fluorhaltigen Spezies verwendet.^[4, 5] Unser Ziel war es, dieses Verfahren auf eine katalytische, für die Synthese von Feinchemikalien geeignete Reaktion im Labormaßstab anzuwenden. Unsere Aufmerksamkeit richtete sich auf die übergangsmetallkatalysierte Hydroborierung von Alkenen, für die unterschiedlichste Komplexe verwendet werden können (z. B. $[RhCl(L)_3]$, $[M(cod)(L)(L')^+]$ (cod = 1,5-Cyclooctadien), $[PdCl_2L_2]$ und $[Cp_2Ti(CO)_2]$).^[6, 7] Allerdings können die entstehenden Organoborane entzündlich und nur schwierig zu reinigen sein. Außerdem werden die Katalysatoren bei der üblichen Oxidation zu Alkohol-Endprodukten mit $H_2O_2/NaOH$ zerstört. Daher begannen wir mit der Synthese und Untersuchung eines fluorhaltigen Analogons des Wilkinson-Katalysators $[RhCl(PPh_3)_3]$, das vor einer Oxidation zurückgewonnen werden könnte. Tatsächlich liefert diese Strategie einen ohne Schwierigkeiten rückgewinnbaren Hydroborierungskatalysator, der bei 25–40 °C und in einer Menge von 0.01–0.25 Mol-% wirksam ist und zu Umsatzzahlen (TON) von bis zu 8500 führt.

Zur Synthese des Katalysators (Schema 1) wurden eine gelb-orangefarbene Lösung von $\{[RhCl(cod)]_2\}$ in Toluol und eine farblose Lösung des bereits bekannten Fluoralkylphosphans $P[CH_2CH_2(CF_2)_5CF_3]_3$ ^[2] in $CF_3C_6F_{11}$ (Molverhältnis 1:6) zusammengegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei

[*] Prof. Dr. J. A. Gladysz, Dr. J. J. Juliette
Department of Chemistry, University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)
Telefax: Int. + 801/585-7807
E-mail: gladysz@rhenium.chem.utah.edu

Dr. I. T. Horváth
Corporate Research Laboratories, Exxon Research and Engineering Co.
Annandale, NJ 08801 (USA)
Telefax: Int. + 908/730-3198
E-mail: ithorva@erenj.com

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.