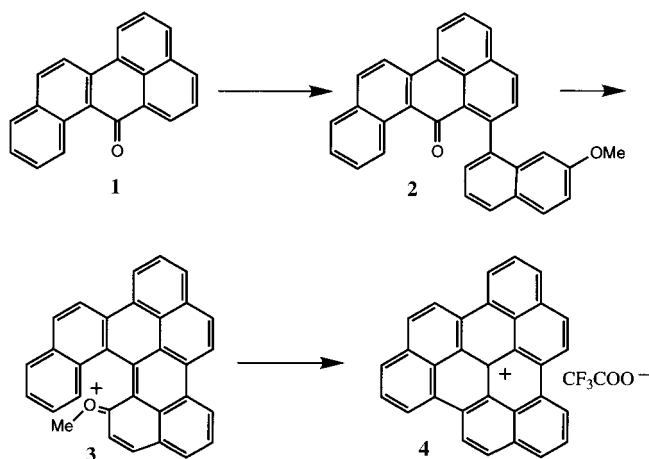


Synthese des Trinaphthophenaleniumions**

Masahiko Suenaga,* Yuji Miyahara, Nobujiro Shimizu und Takahiko Inazu

Das besondere Merkmal von polycyclischen Kohlenwasserstoffen mit alternierenden Doppelbindungen und einer ungeraden Zahl von C-Atomen („odd-alternant hydrocarbons“) ist die Redoxtriade Kation-Radikal-Anion, wobei die beteiligten Spezies leicht ineinander überführbar sind. Dies war bereits Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen. 1993 berichteten wir über einen neuartigen präparativen Zugang^[1] zu „ausgedehnten“ Phenalenonen, die potentielle Vorstufen solcher Polycyclen sind. Hier beschreiben wir die Anwendung dieser Methode auf die Synthese des bisher unbekannten, C_{3h} -symmetrischen Trinaphthophenaleniumions **4**, das sich von einem neuartigen odd-alternant Kohlenwasserstoff ableitet.

Nach der Umsetzung^[2] von 7*H*-Benzo[*hi*]chrysen-7-on^[3] **1** mit 7-Methoxy-1-naphthyllithium (durch Umsetzung von 7-Methoxy-1-naphthyljodid^[4,5] mit *n*BuLi bei Raumtemperatur in Diethylether hergestellt) und nachfolgender Autoxidation bei der Aufarbeitung erhielt man 6-(7-Methoxy-1-naphthyl)-7*H*-benzo[*hi*]chrysen-7-on^[6] **2** in 75 % Ausbeute (Schema 1).

Schema 1. Synthese von **4**·CF₃COO.

Dieses Molekül enthält bereits alle Kohlenstoffatome, die für die Konstruktion des gewünschten Trinaphthophenalergerüsts benötigt werden. Die 7-Methoxygruppe wurde aus folgenden Gründen als Auxiliar für die drei Schlüsselschritte des Aufbaus der Zielverbindung eingeführt: Erstens aktiviert sie als Elektronendonator die 8-Position genügend, um eine

Reaktion mit der zentralen Carbonylgruppe zu Verbindung **3** zu ermöglichen. Zweitens stabilisiert sie in **3** die positive Ladung und erleichtert dadurch die Ringschlußreaktion mit dem gegenüberliegenden Benzolring. Am Ende der Reaktionssequenz kann dann unter Abspaltung von Methanol das Trinaphthophenaleniumion **4** gebildet werden. Erwartungsgemäß ließ sich dieses Konzept erfolgreich umsetzen.

Die Reaktion läuft in mehreren Teilschritten ab, und wir konnten das Zwischenprodukt **3** nach einstündigem Erhitzen von **2** in 30proz. HBr in HOAc auf 95 °C als blau-violetten Feststoff isolieren. Zwar wurde **3** nicht vollständig charakterisiert, aber das Auftreten von Signalen für 16 unterschiedliche aromatische Protonen und drei Methylprotonen im ¹H-NMR-Spektrum spricht für die vorgeschlagene Struktur. Erhöhte man die Reaktionstemperatur auf 110 °C, so gelang der transannuläre Ringschluß sehr glatt. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel, CF₃COOH) wurde Trinaphthophenaleniumtrifluoroacetat **4**·CF₃COO als dunkelvioletter Feststoff (71 % bezogen auf **2**) isoliert.

Die charakteristische Absorption von **4** im Vis-Bereich ($\lambda_{\max}(\epsilon) = 568 (10400)$ in Acetonitril) ist ein stützender Hinweis auf sein stark delokalisiertes π -Elektronensystem. Das ¹H-NMR-Spektrum^[7] von **4** weist in Einklang mit der erwarteten C_{3h} -Symmetrie vier Dubletts bei $\delta = 9.74, 9.42, 9.05$ und 9.02 auf sowie ein Triplett bei $\delta = 8.65$. Im Fast-atom-bombardment (FAB)-Massenspektrum (**4** in CF₃COOH, *m*-Nitrobenzylalkohol-Matrix) tritt das Signal des Trinaphthophenaleniumions bei $m/z = 387.1172$ auf (ber. für C₃₁H₁₅: 387.1174). Als Maß für die thermodynamische Stabilität von **4** wurde durch spektrophotometrische Titration in einer gepufferten 50proz. wäßrigen Acetonitrillösung der pK_{R+} -Wert bestimmt. Obwohl zwischen pH 2.65 und 2.96 ein Sprung^[8] in der Titrationskurve auftrat, konnte der pK_{R+} -Wert auf ca. 4.2 geschätzt werden. Das Kation **4** ist demnach ähnlich stabil wie das Tropyliumion ($pK_{R+} = 4.7$).

Das elektrochemische Verhalten von **4** wurde mit einer Mikroelektrode cyclovoltammetrisch untersucht (Tabelle 1), dabei wurden zwei quasireversible Redoxwellen festgestellt. Während das erste Reduktionspotential viel größer ist als das des Phenaleniumions, kehren sich beim zweiten Reduktionspotential die Verhältnisse um. Die elektrochemischen Eigenschaften des Trinaphthophenaleniumsystems stehen in Einklang mit den Ergebnissen semiempirischer Rechnun-

Tabelle 1. Ergebnisse der Cyclovoltammetrie.^[a]

Kation	E_{red1}	E_{red2}
4	− 0.066	− 0.762
Phenalenium ^[b]	0.5 (0.7)	− 1.1 (− 0.9)

[a] Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat (4 mM) als Leitelektrolyt, 50 mVs^{−1}, 25 °C; Potential in Volt vs. Ag/Ag⁺, gemessen mit einer 25 μ m großen Pt-Mikroarbeitslektrode in Acetonitril; Spitzenreduktionspotential einer quasireversiblen Redoxreaktion; die gemessenen Potentiale wurden bezogen auf Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺) als inneren Standard ($E_{1/2} = +0.089$ V) korrigiert. [b] Die Literaturwerte^[9] der Reduktionspotentiale von Phenaleniumtetrafluoroborat (in Klammern) waren in Volt gegen die Standard-Kalomelektrode (SCE) angegeben und wurden zwecks besserer Vergleichbarkeit nach Gleichung (a) in Volt vs. Ag/Ag⁺ umgerechnet.^[10]

$$E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = E(\text{SCE}) - 0.226 \text{ V} \quad (\text{a})$$

[*] Dr. M. Suenaga, Dr. Y. Miyahara, Prof. Dr. N. Shimizu, Prof. Dr. T. Inazu
Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University
6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-81 (Japan)
Telefax: Int. + 92/642-2607
E-mail: alohascc@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Projektes „Design and Control of Advanced Molecular Assembly Systems“ vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur finanziell unterstützt (Förder-Nr. 08CE2005).

gen.^[11, 12] Während das LUMO von **4** energetisch höher liegt (−6.04 eV) als das des Phenaleniumions (−6.76 eV), liegt das SOMO des Trinaphthophenalenylradikals (−4.55 eV) energetisch niedriger als das des Phenalenylradikals (−4.43 eV). Eine elektrochemische Synthese des Trinaphthophenalenylradikals wird gegenwärtig von uns untersucht.

Eingegangen am 21. Juli 1997 [Z10705]

Stichwörter: Arene • Kationen • Kohlenwasserstoffe • Phenalene • Polycyclen

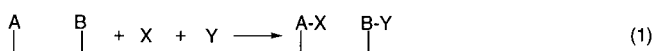
- [1] M. Suenaga, Y. Miyahara, T. Inazu, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5846–5848.
- [2] C. F. H. Allen, *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 382–387.
- [3] W. Bradley, F. K. Sutcliffe, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1247–1251.
- [4] J. A. LaBudde, C. Heidelberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1225–1236.
- [5] F. Kehrmann, E. F. Engelke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 350–353.
- [6] Gelbe Nadeln vom Schmp. 165–167°C (CHCl₃/EtOH). Elementaranalyse: ber. für C₂₇H₂₀O₂: C 88.05, H 4.62; gef.: C 87.94, H 4.73.
- [7] ¹H-NMR (400 MHz, CF₃COOD, δ(CF₃COOH) = 11.5). Alle Signale wurden auf der Grundlage eines COSY-45-Experiments zugeordnet.
- [8] Der Clark-Lubs-Puffer (W. M. Clark, H. A. Lubs, *J. Biol. Chem.* **1916**, 25, 479–510) mußte während der Titration gegen den McIlvaine-Puffer (T. C. McIlvaine, *ibid.* **1921**, 49, 183–186) ausgetauscht werden. Beim Arbeiten mit Britton-Robinson-Puffer (H. T. S. Britton, R. A. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1931**, 458–473, 1456–1462), der den benötigten pH-Bereich abdeckt, wurde keine s-förmige Titrationskurve erhalten.
- [9] R. C. Haddon, F. Wudl, M. L. Kaplan, J. H. Marshall, R. E. Cais, F. B. Bramwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7629–7633.
- [10] $E(\text{SCE}) = E_{\text{beob}}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) + 0.315 \text{ V}$ (W. E. Britton, J. P. Ferraris, R. L. Soulen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5322–5325); $E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = E_{\text{beob}}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) + 0.089 \text{ V}$ (K. Komatsu, S. Aonuma, Y. Jinbu, R. Tsuji, C. Hirose, K. Takeuchi, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 195–203). Daraus folgt: $E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = E(\text{SCE}) - 0.226 \text{ V}$.
- [11] PM3-Methode: J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209–220, 221–264.
- [12] MOPAC, Version 6: J. J. P. Stewart, QCPE Nr. 455. SYBYL Version 6.1, TRIPOS, 1699 S. Hanley Road, St. Louis, MO, 63144-2913.

Parallele differenzierende Erkennung von Ketonen und Acetalen**

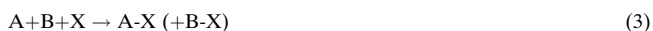
Jian-xie Chen und Junzo Otera*

Die Verkürzung mehrstufiger chemischer Reaktionen zu Eintopfverfahren ist sowohl aus ökonomischer als auch aus ökologischer Sicht von großer Bedeutung. Eine Anzahl von Eintopfverfahren, die als Tandem-, Kaskaden- oder Dominoreaktionen bezeichnet werden, hat großes Interesse gefun-

den.^[1–3] Bei diesen Umsetzungen werden ähnliche oder unterschiedliche Typen von Reaktionen durchgeführt, ohne Zwischenstufen zu isolieren. Diese Strategie ist deshalb besonders elegant, weil die vorangehende Reaktion die nötige Funktionalität für die nachfolgende Reaktion erzeugt, d. h., die reaktiven Zentren werden von einem Schritt zum nächsten festgelegt. Bei Synthesen ist es jedoch oft erforderlich, chemische Umwandlungen an getrennten Stellen innerhalb eines Moleküls vorzunehmen. Herkömmlich werden solche Umwandlungen schrittweise und nicht in Eintopfverfahren durchgeführt. Könnten diese Reaktionen gleichzeitig ablaufen, dann erhielte man effiziente und rasche Verfahren [Gl. (1)]. Wir wollen hier ein neues Konzept vorstellen, das auf einer solchen parallelen (oder horizontalen) Durchführung und nicht auf einer konventionellen Sequenz- (oder vertikalen) Strategie beruht.



Um das Ziel der parallelen Erkennung [Gl. (1)] zu erreichen, benötigen wir einen neuen Ansatz zur Chemoselektivität, damit ein Gemisch von Substraten A und B mit einem Gemisch von Reagentien X und Y ausschließlich oder überwiegend zu Produkten A-X und B-Y reagiert [Gl. (2)]. Diese



Forderung wäre erfüllt, wenn in der Konkurrenzreaktion der Substrate A und B mit Reagens X das Produkt A-X im großen Überschuß gegenüber B-X entstehen würde [Gl. (3)] und wenn entsprechend B-Y gegenüber A-Y bei der Umsetzung mit dem Reagens Y [Gl. (4)] bevorzugt gebildet würde. Nach unserem Wissen wurde ein solcher Ansatz bisher nicht gezielt verfolgt, wenngleich in seltenen Fällen eine entsprechende Selektivität als zufälliges Resultat beobachtet werden konnte.^[4]

Damit Reaktion (2) effizient ablaufen kann, sollten die Substrate A und B ähnlich reaktiv sein, so daß für die Reaktionen (3) und (4) die gleichen Bedingungen gewählt werden können. Zugleich sollten sie jedoch unabhängig voneinander reagieren. Für die Reagentien X und Y gilt Ähnliches. Bei Untersuchungen zum Einsatz von Organozinn-Lewis-Säuren in der Synthese haben wir entdeckt, daß Bis(pentafluorphenyl)zinndibromid **1**^[5] eine glatte Mukaiyama-Aldolreaktion des Ketensilylacetals **4** mit Ketonen **2** bewirkt [Gl. (5), TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl; Tabelle 1]. Nach unserem Wissen sind dies die ersten Beispiele für eine erfolgreiche Aktivierung von Ketonen durch Organozinn-Lewis-Säuren. Zusätzlich stellte sich heraus, daß unter den gleichen Bedingungen mit Acetalen **3** keine Reaktion erfolgt. Bei der Umsetzung von Acetophenon **2a** und Benzaldehyddimethylacetal **3a** mit **4** entsteht deshalb ausschließlich das

[*] Prof. Dr. J. Otera, Dr. J.-x. Chen
Department of Applied Chemistry, Okayama University of Science
Ridai-cho, Okayama 700 (Japan)
Telefax: Int. +86/252-6891
E-mail: otera@dac.ous.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde von der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften im Rahmen des Programms „Forschung für die Zukunft“ unterstützt (JSPS-PFTF96P00303).