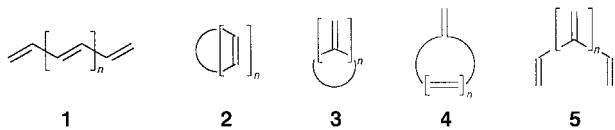


## Dendralene – der Durchbruch

Henning Hopf\*

Durch Verknüpfung von Doppel- und Einfachbindungen lassen sich formal fünf Kohlenwasserstoffklassen aufbauen, die sich in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten, aber auch in ihrer praktischen Bedeutung drastisch voneinander unterscheiden:<sup>[1]</sup> die linearen Polyene **1**; die Annulene

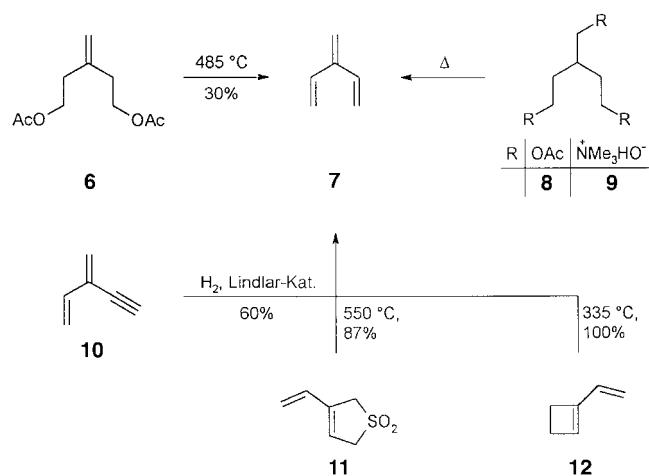


**2**, die ausschließlich aus endocyclischen „Doppelbindungen“ bestehen; die Radialene **3**, Polyolefine, die durch lauter semicyclische Doppelbindungen charakterisiert sind; die Fulvene **4**, ein Hybridtyp aus endo- und semicyclischen Doppelbindungen; schließlich die Dendralene **5**,<sup>[2]</sup> bei denen es sich um acyclische kreuzkonjugierte Polyene handelt.

Von diesen  $\pi$ -Systemen sind die beiden ersten die mit Abstand am gründlichsten untersuchten und spielen auch die größte praktische Rolle, sei es in Form von lebenswichtigen Molekülen wie  $\beta$ -Carotin oder als Schlüsselsubstanzen der organischen Synthese wie Benzol. Von den verbleibenden drei Substanzklassen, die alle kreuzkonjugiert sind, wurden die Fulvene und von ihnen abgeleitete Verbindungen am umfassendsten bearbeitet, jedoch ist es auch den Radialenen in den letzten Jahren gelungen, ihr Schattendasein langsam zu verlassen.<sup>[3, 4]</sup> Obwohl von Auwers erste Dendralenderivate bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts erhalten hatte und diese Substanzklasse später unter anderem von Staudinger, der sie als „offene Fulvene“ bezeichnete,<sup>[2]</sup> studiert wurde, kann bis in die neueste Zeit von einer Chemie der Dendralen-Stammsysteme keine Rede sein. Der Grund hierfür ist einfach: Außer den Verbindungen **5** mit  $n=1$  ([3]Dendralen **7**, Schema 1) und  $n=2$  ([4]Dendralen **15**, Schema 2) waren höhere Vinyloge bis zu den Untersuchungen von Sherburn et al., über die weiter unten berichtet wird, nicht bekannt.

Zur Herstellung der beiden einfachsten Dendralene ist zwar eine beträchtliche Anzahl von Verfahren beschrieben worden, jedoch sind die meisten von ihnen eher Bildungs-

weisen als präparativ leistungsfähige Methoden. Wie Schema 1 für [3]Dendralen **7** zeigt, überwiegen thermische Herstellungsmethoden (Eliminierungen und pericyclische Prozesse), jedoch gehen diese von nicht immer leicht erhältlichen Vorstufen aus.<sup>[5]</sup> Am ergiebigsten – und deshalb für



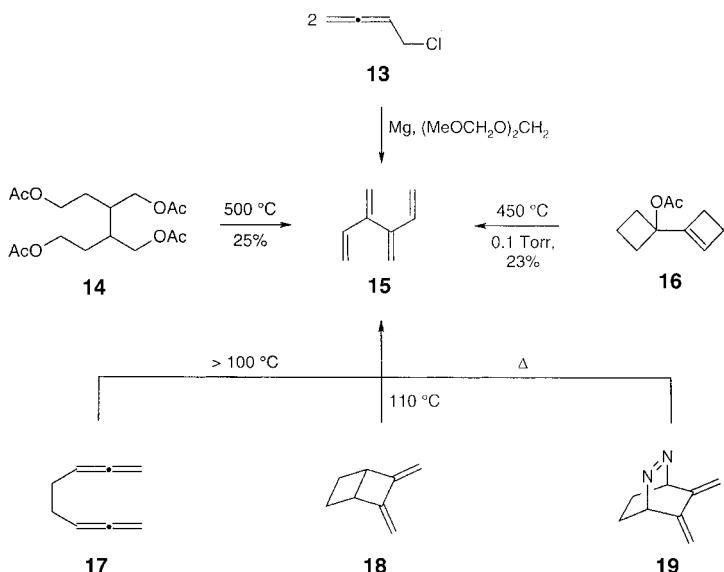
Schema 1. Wege zu [3]Dendralen **7**.

eine Folgechemie geeignet – ist die von Cadogan und Gosney et al. durchgeführte cheletrope Zersetzung von **11**,<sup>[6]</sup> wenn gleich die Synthese dieses Sulfolenderivats auch erst am Ende eines mehrstufigen Reaktionswegs steht. Für [4]Dendralen **15** war die Situation noch kritischer,<sup>[2, 7]</sup> zumal die in der unteren Hälfte von Schema 2 wiedergegebenen thermischen Zersetzung alle im Rahmen mechanistischer Studien durchgeführt wurden.

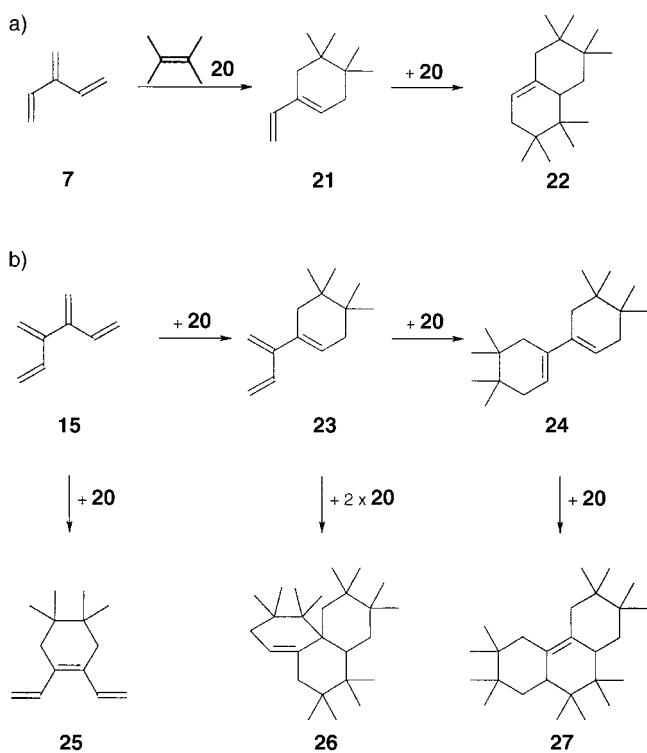
Bevor das erste allgemeine Synthesekonzept zur Herstellung von Dendralenen vorgestellt wird, soll jedoch gezeigt werden, dass diese bislang vernachlässigten  $\pi$ -Systeme sowohl unter präparativen als auch strukturellen Gesichtspunkten interessante Forschungsobjekte sind. Von Seiten der Synthesechemie bietet sich vor allen Dingen der Einsatz der Dendralene in Diels-Alder-Additionen an. Dies ist in Schema 3 für die beiden einfachsten Dendralene näher ausgeführt. Die [2+4]-Cycloaddition von **7** an ein Dienophil **20** führt nicht nur zu dem erwarteten 1:1-Addukt **21**, sondern erzeugt in diesem auch wieder ein konjugiertes Dienensystem, das sich für eine Zweitaddition mit **20** zu **22** anbietet (Schema 3a). Als Dienophilkomponenten sind prinzipiell natürlich auch Dreie-

[\*] Prof. Dr. H. Hopf

Institut für Organische Chemie, Universität Braunschweig  
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)  
Fax: (+49) 531-391-5388  
E-mail: H.Hopf@tu-bs.de



Schema 2. Wege zu [4]Dendralen 15.



Schema 3. Dien-transmissive Diels-Alder-Reaktionen mit 7 und 15.

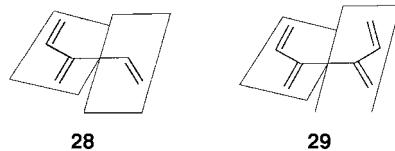
fachbindungsdiensophile und heteroorganische Addenden geeignet.

In der Tat haben besonders Tsuge und Mitarbeiter – aufbauend auf Arbeiten der Gruppen von Bailey und Blomquist<sup>[5]</sup> – das präparative Potential derartiger dien-transmissiver Diels-Alder-Additionen<sup>[8]</sup> bereits in beträchtlichem Umfang genutzt. Selbstverständlich muss das Dienophil in den beiden Teilreaktionen nicht identisch sein, wodurch sich das präparative Potential dieser doppelten Cycloaddition erheblich erweitert. Die Addukte des Typs 22 können vielfältig weiterverarbeitet werden, z.B. durch Dehydrierung zu 1,2,6,7-tetrasubstituierten Naphthalinderivaten.

Konsekutivreaktionen dieses Typs mit ihrer hochgradigen Atomökonomie sind vor dem Hintergrund der derzeitigen Bemühungen, die Leistungsfähigkeit organischer Transformationen zu steigern, von beträchtlichem Interesse.

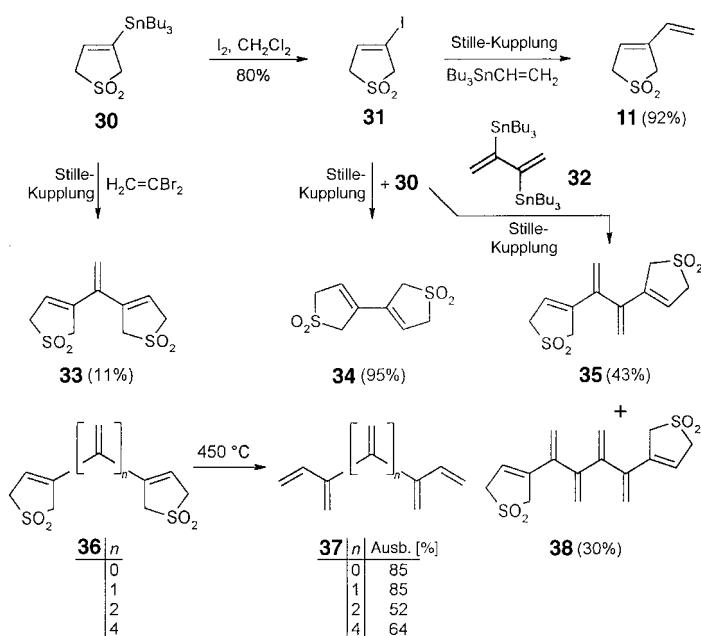
Für [4]Dendralen 15, das bislang in dien-transmissiven Additionen nur vereinzelt eingesetzt wurde,<sup>[7c]</sup> sind die Möglichkeiten, sich an [2+4]-Cycloadditionen zu beteiligen, erwartungsgemäß noch viel zahlreicher (Schema 3b). Für die Erstaddition ergeben sich zwei Möglichkeiten, je nachdem, ob 20 an eine terminale Dieneinheit (Bildung von 23) oder die zentrale addiert (Bildung von 25). Bei 23 tritt erneut eine Verzweigung auf, die entweder über 24 zum 3:1-Addukt 27 oder – über konsekutive Addition von zwei Äquivalenten Dienophil – zum Trisaddukt 26 führen könnte (man beachte die Bildung eines quartären Kohlenstoffatoms in 26). Je nach Dienophiltyp können auch die Addukte 27 wieder für Aromatisierungsexperimente dienen. Auch in vielen anderen Reaktionen der Dendralene (Photochemie, Bildung von Metallkomplexen, ionische Additionen) sind neuartige Produkte zu erwarten.

Was die Struktur der Dendralene anbelangt, so konzentrierten sich die früheren Arbeiten auf die Auswertung der UV-Spektren – nicht überraschend, wenn man bedenkt, dass das Motiv der Kreuzkonjugation in vielen Farbstoffen auftritt (Triphenylmethanfarbstoffe, Indigo etc.). Die Elektronenspektren zeigten unter anderem, dass die Dendralene nicht coplanar vorliegen können. Ihre Absorptionsmaxima liegen im selben Bereich wie bei einfachen 1,3-Dienen; sie sind nicht langwellig verschoben, wie man das für ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem erwarten würde. Sorgfältige, durch verschiedene Rechenmethoden gestützte Strukturuntersuchungen bestätigten dies. Laut Elektronenbeugungsmessungen hat 7 die *anti,skew*-Konformation 28 mit einem Diederwinkel von 40° zwischen den Ebenen des *anti*-Butadienfragments und der verbleibenden Vinylgruppe.<sup>[9]</sup> In 15 beträgt dieser Diederwinkel rund 72°, und wieder sind die *anti*-Butadienhälften praktisch planar (siehe Struktur 29).<sup>[10]</sup>



Der unbefriedigende Zustand, dass eine an sich vielversprechende Substanzklasse nicht weiter erschlossen werden konnte, wurde jüngst durch die australisch/neuseeländische Arbeitsgruppe von Fielder, Rowan und Sherburn beendet, der ein allgemeiner Zugang zu Dendralenen gelang.<sup>[11]</sup> Bei der Planung der entsprechenden Sequenz wurde von Anfang an die schon von 7 und 15 wohlbekannte Instabilität und Polymerisationsfreudigkeit der Dendralene berücksichtigt, indem ein Syntheseweg konzipiert wurde, der das Dendralen- $\pi$ -System erst ganz zum Schluss freisetzt. Insbesondere wurde das Butadienfragment bis zum Ende der Synthesewege in verkappter Form mitgeführt: als Sulfolenring, wie es schon Cadogan und Gosney et al.<sup>[6]</sup> für das einfachste Dendralen 7 getan hatten.

Wie Schema 4 zeigt, beginnt die Sherburnsche Synthese mit dem Vinylstannan **30**, das zunächst durch Iodolyse in das Vinyliodid **31** überführt wurde. Die eigentliche „Aufbau-



Schema 4. Allgemeine Dendralensynthese nach Sherburn et al.

arbeit“ erfolgte dann über Stille-Kreuzkupplungen, wobei deren milde Reaktionsbedingungen verhinderten, dass die maskierten Dendralenzwischenstufen ihr Schwefeldioxid vorzeitig abgaben. Jeweils in Gegenwart von  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  in DMF unter Argon bei Temperaturen bis  $40^\circ\text{C}$  wurden auf einfache Weise die Sulfolene **11**, **33** und **34** erhalten. Bei der Kupplung von **31** mit dem Bis-Stannan **32** wurde nicht nur das Bis-Sulfolen **35**, sondern auch die [8]Dendralen-Vorstufe **38** erhalten.

Die maskierten Dendralene **36** sind kristalline, bei Raumtemperatur stabile Verbindungen, aus denen sich – wie erhofft – durch Hochtemperaturpyrolyse bei Bedarf die Kohlenwasserstoffe **37** in guten Ausbeuten freisetzen lassen. Dass bei

diesen cheletropen Reaktionen kein Lösungsmittel erforderlich ist, erleichtert selbstverständlich die Aufarbeitung. Die erhaltenen Dendralene **37**, bis hin zum [8]Dendralen ( $n=6$ ), wurden durch die üblichen spektroskopischen und analytischen Methoden vollständig charakterisiert und sind, obwohl sie zur Polymerisation neigen, handhabbar – die entscheidende Voraussetzung für das Studium ihres reaktiven Verhaltens.

- [1] Übersicht: H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, Kap. 2, S. 5–18.
- [2] Über die Dendralene existiert bislang nur ein Übersichtsartikel: H. Hopf, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 947–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 947–959; siehe auch Lit. [1], Kap. 11, S. 251–300.
- [3] Übersicht: H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953–977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 931–954.
- [4] H. Hopf, G. Maas in *The Chemistry of Dienes and Polyenes*, Vol. I (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1997**, Kap. 21, S. 927–977.
- [5] a) A. T. Blomquist, J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 81–83; b) W. J. Bailey, J. Economy, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1133–1136; c) A. T. Blomquist, J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1806–1809; d) W. J. Bailey, C. H. Cunov, L. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2787–2790; e) H. Priebe, H. Hopf, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 299–300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 286–287.
- [6] J. I. G. Cadogan, S. Cradock, S. Gillam, I. Gosney, *Chem. Commun.* **1991**, 114–115.
- [7] a) K. Greiner, Dissertation, Universität Erlangen, **1960**; b) C. A. Aufdermarsh, US Patent 3264366, **1966** [*Chem. Abstr.* **1966**, *65*, 20 003g]; c) W. J. Bailey, N. A. Nielsen, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3088–3091; d) L. K. Bee, J. W. Everett, P. J. Garratt, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2143–2150; e) L. Skattebøl, S. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4506–4513; f) W. Grimme, H.-J. Rother, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 512–514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 505–507; g) W. R. Roth, B. P. Scholz, R. Breuckmann, K. Jelich, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1934; h) W. R. Roth, B. P. Scholz, R. Breuckmann, K. Jelich, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1946.
- [8] O. Tsuge, E. Wada, S. Kanemasa, *Chem. Lett.* **1983**, 239–242; O. Tsuge, E. Wada, S. Kanemasa, *Chem. Lett.* **1983**, 1525–1528.
- [9] A. Almenningen, A. Gatail, D. S. B. Grace, H. Hopf, P. Klaeboe, F. Lehrich, C. J. Nielsen, D. L. Powell, M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1988**, *42*, 634–650.
- [10] P. T. Brain, B. A. Smart, H. E. Robertson, M. J. Davis, D. W. Rankin, W. J. Henry, I. Gosney, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2767–2773.
- [11] S. Fielder, D. D. Rowan, M. S. Sherburn, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4501–4503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 4331–4333.