

Synthese von geodätischen mehrkernigen Arenen und Fullererenen durch intramolekulare Aryl-Aryl-Kupplung

Carlo Thilgen*

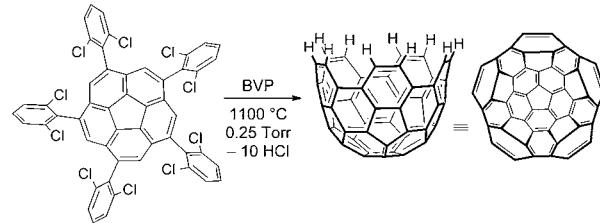
Aryl-Aryl-Kupplung · Blitz-Vakuumpyrolyse · Fluorarene · Fullerene · Geodätische mehrkernige Arene

Professor François Diederich
zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Entdeckung von Fullererenen und Kohlenstoffnanoröhren hat das Interesse an geodätischen π -Systemen stark befeuert.^[1,2] Höhere Fullerene jenseits von C_{60} und C_{70} können in einer Vielfalt von Konstitutions- oder Stereoisomeren auftreten, deren Zahl mit zunehmender Größe schnell steigt. Sie lassen sich aus dem Ruß, der durch Verdampfung von Graphit im elektrischen Lichtbogen oder durch unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in brennstoffreichen Flammen erhalten wurde, nur schwer rein isolieren.^[3] Deshalb erfordern Erkundung und Nutzung der interessanten Eigenschaften der Kohlenstoffkugeln und -röhren eine rationale Synthese, die isomerenreine Spezies in makroskopischen Mengen liefert. Die den kuppelartigen Endkappen der C-Nanoröhren entsprechenden geodätischen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) werden gemeinhin als „Buckybowls“ bezeichnet.

Beträchtliche methodologische Fortschritte führten im Verlauf der letzten beiden Dekaden zur Synthese diverser geodätischer mehrkerniger Arene^[1,2] sowie einiger wohldefinierter Fullerene.^[4,5] In Zukunft lassen sich vielleicht sogar strukturell einheitliche Nanoröhren herstellen, indem man einen wabenartigen Abschnitt am Rand eines geodätischen PAK aufbaut, der den Aufrollwinkel des zylindrischen Graphennetzwerks bestimmt.^[6] Die meisten Synthesen von „Schüsseln“ und „Bällen“ konzentrieren sich auf das „Vernähen“ funktionalisierter oder reiner PAKs, die bereits alle C-Atome der Zielverbindung in den richtigen Positionen enthalten („zerdrückte Fullerene“). Beim „Vernähen“ werden die fehlenden C-C-Bindungen durch intramolekulare Aryl-Aryl-Kupplungen geknüpft, wobei neue Fünf- und Sechsringe sowie insgesamt ein höher kondensiertes System entstehen. Der Einbau von Fünfringen führt zu Krümmung und Spannung im Kohlenstoffnetzwerk. Um die nötige Energie zu liefern, führt man die $C_{Ar}-C_{Ar}$ -Kupplungen oft bei hoher Temperatur in einer Blitz-Vakuumpyrolyse (BVP) durch. Die unter diesen Bedingungen mit der Eliminierung kleiner Bruchstücke (H, Hal) verbundene Entropiezunahme stellt eine beträchtliche Triebkraft für die Reaktion dar.

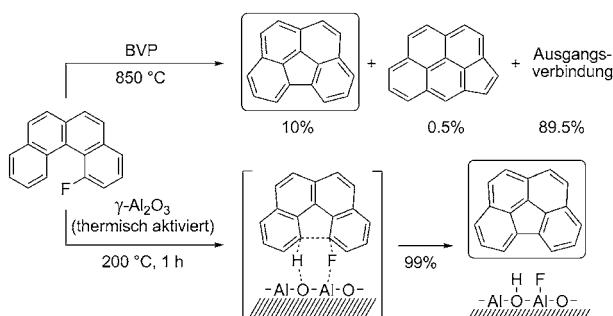
Eine BVP war der Schlüsselschritt der Herstellung etlicher geodätischer mehrkerniger Arene^[2] (Schema 1) sowie



Schema 1. Synthese des geodätischen mehrkernigen Arens $C_{50}H_{10}$ durch BVP von 1,3,5,7,9-Pentakis(2,6-dichlorphenyl)corannulen.^[7]

der ersten rationalen Synthese von C_{60} durch Scott et al.^[4] Bei Gasphasentemperaturen zwischen 1000 und 1300 °C reicht die thermische Energie, um die eingesetzten PAKs zu verbiegen und hochreaktive Intermediate – oft Arylradikale – zu erzeugen, die verdrillte Konformationen durch intramolekulare $C_{Ar}-C_{Ar}$ -Kupplungen abfangen. Die anfängliche Radikalbildung wird durch Br- oder Cl-Substituenten wesentlich erleichtert, da C-Cl- und C-Br-Bindungen schwächer sind als C-C- oder C-H-Bindungen und somit leichter homolytisch gespalten werden. Dementsprechend liefern halogenierte Ausgangsstoffe bessere Ausbeuten als reine PAKs. Mögliche 1,2-Verschiebungen von Wasserstoff im Anschluss an die Radikalbildung erlauben die Einführung von Cl oder Br *ortho* zur strategisch idealen, aber sterisch oft gehinderten Position am Eingang eines Bucht- oder Fjord-Bereichs im Ausgangs-Aren und erleichtern so dessen Synthese.^[2] Sobald eine Krümmung entsteht, kann eine Cyclodehydierungskaskade einsetzen und die Ränder entsprechend konzipierter Systeme reißverschlussartig miteinander verbinden, sodass tiefe Schüsseln oder Fullerene entstehen.^[4,5] Angesichts der Stärke und der damit verbundenen schwierigen Aktivierung von C-F-Bindungen mag es erstaunen, dass kürzlich selbst Fluoropolyarene erfolgreich einer BVP-vermittelten $C_{Ar}-C_{Ar}$ -Kupplung unterworfen wurden (Schema 2).^[8] Man geht davon aus, dass die Reaktion in diesen Fällen nicht über einen homolytischen C-F-Bindungsbruch und Radikale verläuft, sondern eine synchrone 1,5-Eliminierung von HF quer über eine PAK-Bucht darstellt. Im Vergleich zu Brom- oder Chlor-derivaten profitieren Fluorarene von der leichteren Sublimierbarkeit, der sterisch weniger gehinderten Einführung des Halogens in den Eingangsbereich einer Bucht sowie der größeren Trägheit bei chemischen Umwandlungen vor der BVP. Prinzipiell ermöglicht die BVP halogenierter PAKs einen recht allgemeinen Zugang zu Fullererenen und geodätischen mehrkernigen Arenen.

[*] Prof. C. Thilgen
Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich
Wolfgang-Pauli-Strasse 10, 8093 Zürich (Schweiz)
E-Mail: thilgen@org.chem.ethz.ch

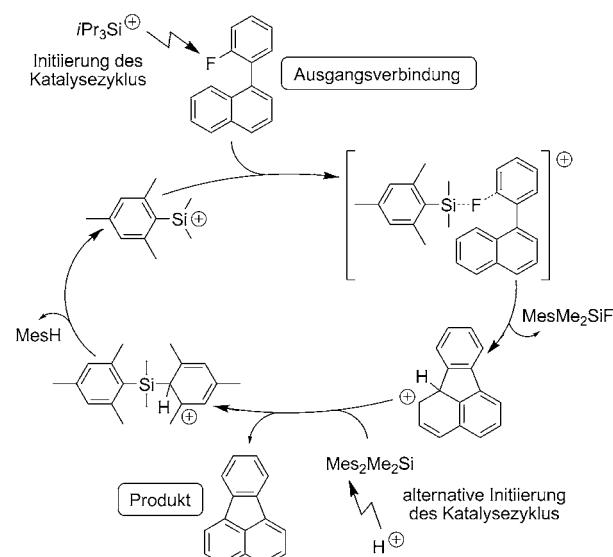


Schema 2. Synthese von Benzo[ghi]fluoranthen (umrahmt) durch 1,5-Eliminierung von HF quer über den Bucht-Bereich von 1-Fluorbenzo[c]phenanthren mit einhergehender C_{Ar}-C_{Ar}-Kupplung – entweder durch BVP (oben) oder durch Reaktion mit aktiviertem Aluminiumoxid (unten).

schen mehrkernigen Arenen. Ein Nachteil der experimentellen Anordnung ist allerdings die eher geringe Substanzmenge, die aufs Mal umgesetzt werden kann.

Geringe absolute Ausbeuten beeinträchtigen auch die Herstellung von mehrkernigen Arenen und Fullerenen, z.B. C₆₀ oder C₅₇N₃, durch oberflächenkatalysierte Cyclodehydrierung von PAKs, obwohl das Verfahren an sich sehr effizient ist.^[9] Die Reaktion erfolgt nach Vakuumabscheidung und Erhitzen der Ausgangsverbindung auf einer stark wechselwirkenden Metalloberfläche wie Pt(111) oder Ru(0001). Daneben hat sich auch die praktische, in Lösung durchgeführte Pd⁰-katalysierte intramolekulare Kupplung von C_{Ar}X (X = Cl, Br, I, OTf) mit C_{Ar}-H zu einer interessanten Synthesemethode für geodätische PAKs entwickelt.^[10]

Kurz nachdem Ozerov et al. über die Silylkation-vermittelte Aktivierung aliphatischer und benzylischer C-F-Bindungen inklusive der Substitution von F durch H berichteten,^[11] gelang Siegel et al. die Abstraktion von Fluorid aus Fluorarenen.^[12] Die aus letzteren mit extrem fluorophilen Silyl-Lewis-Säuren erzeugten Phenylkation-Äquivalente^[13] gingen Friedel-Crafts-artige intramolekulare Aryl-Aryl-Kupplungen ein (Schema 3). Anfänglich wurden stöchiometrische Mengen des Silyl-Kations iPr₃Si⁺ eingesetzt, vorzugsweise mit Hexachlorcarboran ([CB₁₁H₆Cl₆]⁻) als chemisch stabilem, kaum nukleophilem und nur schwach koordinierendem Gegenion mit delokalisierte negativer Ladung.^[13] Das saure Proton des im Verlauf der elektrophilen aromatischen Substitution auftretenden σ-Komplexes kann mit einer voluminösen Brønsted-Base entfernt werden. Alternativ dazu kann es durch Protodesilylierung des zugegebenen Silans Mes₂Me₂Si abgefangen werden, worauf ein Mesyldimethylsilylium-Ion (MesMe₂Si⁺) erzeugt und so ein Katalysezyklus aufrechterhalten wird, der sich entweder durch R₃Si⁺- oder H⁺-Ionen initiiieren lässt (Schema 3).^[12] Dabei werden stöchiometrische Mengen des Silans in einer Reaktion verbraucht, die als C_{Ar}-F + C_{Ar}-H + C_{Ar}-Si → C_{Ar}-C_{Ar} + Si-F + C_{Ar}-H abgekürzt werden kann, und deren Haupttriebkraft der Austausch einer C_{Ar}-F- gegen eine sehr starke Si-F-Bindung ist. Diese Zyklisierungsmethode eignet sich zum Aufbau von PAKs durch Bildung neuer Fünf- und Sechsringe, wobei die Herstellung der Ausgangsstoffe wiederum durch den geringen Raumbedarf von Fluor begünstigt wird. Bei der Synthese



Schema 3. Katalysezyklus der intramolekularen C_{Ar}-C_{Ar}-Kupplung in Form einer Friedel-Crafts-Arylierung mit einem Phenylkation-Äquivalent als Elektrophil. Dieses wird aus einem Fluoraren durch Abstraktion von Fluorid mit einem Silylkation erzeugt. Der Zyklus wird entweder mit Trialkylsilylium-Ionen (Trialkylsilyliumhexachlorcarborat) oder Protonen (Mesyliumhexachlorcarborat) gestartet. Mes = Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl.

gespannterer Systeme fallen die Ausbeuten allerdings stark, und die Herstellung von Biphenylen aus 2-Fluor biphenyl unter Bildung des Vierrings schlug fehl.^[12]

Jüngst berichteten Amsharov et al. über eine hocheffiziente 1,5-Eliminierung von HF quer über einen Buchtbereich in mehrkernigen Fluorarenen, die im festen Zustand unter Vakuum mit thermisch aktiviertem γ-Al₂O₃ erhitzt wurden (Schema 2).^[14] Der Ringschluss erfolgt dabei praktisch quantitativ unter relativ milden Bedingungen, z.B. Erhitzen bei 150°C über 20 h oder bei 200°C über 1 h. Die Bildung einer starken Al-F-Bindung stellt eine wichtige Triebkraft dieser glatten Reaktion dar. Aufgrund experimenteller Beobachtungen schlagen die Autoren vor, dass der schonende Prozess als konzertierte Reaktion mit aromatischem sechsgliedrigem Übergangszustand abläuft, ohne dass dabei reaktive Intermediate auftreten. Dieser Übergangszustand mag auch den regiospezifischen Verlauf der Eliminierung erklären, die nur mit F-Substituenten in Bucht-Bereichen stattfindet, und bei der anfänglichen 1,2-Eliminierungen mit Arin-Intermediaten als sehr unwahrscheinlich erscheinen. Die Anellierung ist außerdem chemoselektiv in dem Sinn, dass Chlor- oder Bromanaloga unter den Bedingungen der Reaktion nicht umgesetzt werden. Erfreulicherweise bleiben auch Br-Substituenten an anderen Stellen im Molekül erhalten, woraus sich die Möglichkeit zur weiteren Funktionalisierung der gebildeten geodätischen Arene ergibt. Schließlich erlaubt die Festphasenreaktion auch die Umsetzung unlöslicher und unsublimierbarer Reaktanten.

In summa profitieren die neuen, von Fluorarenen ausgehenden Herstellungsmethoden für gekrümmte mehrkernige Arene von einer ausgeprägten Regio- und Chemoselektivität, dem geringen Raumanspruch von F, generell guten Ausbeu-

ten, und der relativ inerten C-F-Bindung bei vorausgehenden Syntheseschritten. Andererseits scheinen sie zur Herstellung hochgespannter Systeme nicht so geeignet zu sein wie die BVP, aber dieser Aspekt muss noch eingehender untersucht werden. Im Gegensatz zur Pyrolyse können die neuen Methoden vermutlich keine Cyclodehydrierungskaskaden auslösen, die die Ränder maßgeschneiderter, ausgedehnter Fluorarene komplett miteinander „vernähen“ würden. Spezifische Polyfluorarene, die man ersetztweise benutzen könnte, dürften selbst eine präparative Herausforderung darstellen. Obwohl die neuen Verfahren in vielen Fällen eine praktische, effiziente und recht milde Alternative zur BVP darstellen, können sie diese derzeit nicht vollständig ersetzen.

Eingegangen am 29. Mai 2012

- [1] a) G. Mehta, H. S. P. Rao, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13325–13370; b) Y. T. Wu, J. S. Siegel, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4843–4867; c) T. Amaya, T. Hirao, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10524–10535; d) A. Sygula, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1611–1625.
- [2] a) L. T. Scott, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5102–5116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4994–5007; b) V. M. Tsefrikas, L. T. Scott, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4868–4884.
- [3] A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [4] L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. de Meijere, *Science* **2002**, *295*, 1500–1503.
- [5] a) K. Y. Amsharov, M. Jansen, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2931–2934; b) K. Amsharov, M. Jansen, *Chem. Commun.* **2009**, 2691–2693.
- [6] E. H. Fort, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6776–6778; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6626–6628.

- [7] L. T. Scott, E. A. Jackson, Q. Zhang, B. D. Steinberg, M. Bancu, B. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 107–110.
- [8] a) K. Y. Amsharov, M. A. Kabdulov, M. Jansen, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 6328–6335; b) K. Y. Amsharov, M. A. Kabdulov, M. Jansen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5868–5871.
- [9] a) K. T. Rim, M. Siaj, S. Xiao, M. Myers, V. D. Carpentier, L. Liu, C. Su, M. L. Steigerwald, M. S. Hybertsen, P. H. McBreen, G. W. Flynn, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8037–8041; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7891–7895; b) G. Otero, G. Biddau, C. Sánchez-Sánchez, R. Caillard, M. F. López, C. Rogero, F. J. Palomares, N. Cabello, M. A. Basanta, J. Ortega, J. Méndez, A. M. Echavarren, R. Pérez, B. Gómez-Lor, J. A. Martín-Gago, *Nature* **2008**, *454*, 865–869; c) K. Amsharov, N. Abdurakhmanova, S. Stepanow, S. Rauschenbach, M. Jansen, K. Kern, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9582–9586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9392–9396.
- [10] a) L. Wang, P. B. Shevlin, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3703–3705; b) S. Pascual, P. de Mendoza, A. M. Echavarren, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 2727–2734; c) B. D. Steinberg, E. A. Jackson, A. S. Filatov, A. Wakamiya, M. A. Petrukhina, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10537–10545.
- [11] C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188–1190.
- [12] a) S. Duttwyler, C. Douvris, N. L. P. Fackler, F. S. Tham, C. A. Reed, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7681–7684; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7519–7522; b) O. Allemann, S. Duttwyler, P. Romanato, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *Science* **2011**, *332*, 574–577.
- [13] a) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133–139; b) C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2005**, 1669–1677; c) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 121–128.
- [14] K. Y. Amsharov, M. A. Kabdulov, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4672–4675; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4594–4597.