

Pentalene – von hochreaktiven Antiaromaten zu Ausgangsmaterialien für die Materialwissenschaften

Henning Hopf*

C-C-Kupplungen · Dimerisierungen · Elektronische Materialien · Kohlenwasserstoffe · Reduktionen

In der Kohlenwasserstoffchemie kann man immer wieder ein gleiches Muster beobachten: In einer „heroischen Phase“ werden Kohlenwasserstoffe, von denen man sich ungewöhnliche strukturelle und elektronische Eigenschaften verspricht und die häufig über eine hohe Reaktivität verfügen, zunächst von den Pionieren auf diesem Gebiet hergestellt. Nach dieser Phase, die oft eher durch Scheitern als Gelingen charakterisiert ist, ruht das Gebiet (gelegentlich für Jahrzehnte), bis es schließlich mit neuem Schwung aufgegriffen wird. Meistens sind dafür neue präparative Zugänge verantwortlich, und bislang praktisch unerreichbare Verbindungen werden zu „normalen“ Ausgangsmaterialien; Adamantan, [2.2]Paracyclophan, die Triquinacene und die Dendralene sind typische Beispiele für diese Entwicklung.

Was Pentalen (**1**; Schema 1) angeht, endete die Entdeckungsphase in den 1970er Jahren mit den berühmten Arbeiten von Hafner und Mitarbeitern, die zeigten, dass sich nicht nur das lange gesuchte **1** herstellen und charakterisieren lässt, sondern dass mit ihren Methoden auch Derivate von **1** erhalten werden können.^[1] Als antiaromatische $4n$ -Kohlenwasserstoffe – formal handelt es sich bei ihnen um „kurzgeschlossene“ und daher planare Cyclooctatetraene – sind viele dieser Substanzen äußerst kurzlebig und gehen beispielsweise leicht Dimerisierungen ein. Dennoch gelang es, mit 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen (**2**), einem tiefblauen, thermisch stabilen Feststoff (Schmp. 59 °C), den ersten isolierbaren Vertreter dieser Substanzklasse herzustellen.^[2] Die bemerkenswerteste, wenngleich von der Theorie erwartete, elektronische Eigenschaft von **2** ist die Alternanz seiner Doppelbindungen. NMR-Spektroskopisch wurde gezeigt, dass die Energiebarriere zwischen **2** und seinem Valenzisomer **2'** rund 4 kcal mol⁻¹ beträgt, wobei die antiaromatische, delokalisierte Struktur **3** als Übergangszustand wirkt.

Ein alternativer, seit langem bekannter Weg zur Stabilisierung reaktiver organischer Moleküle besteht in ihrer Anellierung mit aromatischen Ringsystemen. Im Falle des Pentalens (**1**) würde dies die Herstellung von Benzopentalen (**4**) und Dibenzopentalen (**5**) bedeuten. Beide Verbindungen sind seit langer Zeit bekannt; der Kohlenwasserstoff **5**, der

1912 erstmals von Brand synthetisiert wurde,^[3] konnte gerade seinen hundertsten Geburtstag feiern.

Die gezielte Nutzung von Pentalenen als Bausteine für komplexere Strukturen erfordert Synthesewege, die in hoher Ausbeute und mit hoher Regioselektivität verlaufen – und über genau diese ist in den letzten Jahren immer häufiger berichtet worden, eine Entwicklung, die im Wesentlichen von zwei Faktoren getrieben wird: auf der einen Seite von immer leistungsfähigeren Methoden zur Herstellung dieser Substanzen und auf der anderen von ihrer rasch zunehmenden Verwendung als Komponenten neuer „elektronischer Materialien“ (siehe unten).

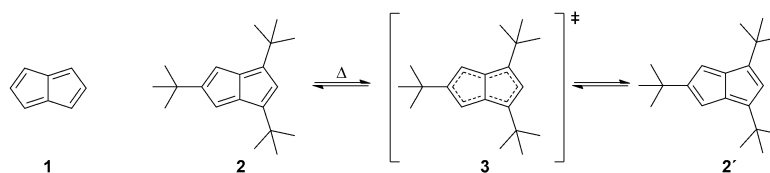
Bei der Synthese von Derivaten von **4** und **5** können sich die Substituenten in den olefinischen oder den aromatischen Positionen befinden und bereits in der Startphase oder erst zum Syntheseschluss eingeführt werden. Bei den meisten Syntheserouten wird die erste Alternative bevorzugt, und in der Mehrzahl der Fälle werden die neuen Substituenten in die Olefinpositionen (d. h. Positionen 5 und 10 in **5**) eingebaut. Es überrascht nicht, dass es einfacher ist, Derivate des symmetrischen Stammsystems **5** als solche des unsymmetrischen **4** herzustellen. Als Faustregel hat sich erwiesen, dass „sanftere“, d. h. katalytische Methoden, in der Zwischenzeit die „härteren“, z. B. Pyrolysereaktionen, ersetzt haben.

1999 beschrieben Youngs und Mitarbeiter die Bildung des Dibenzopentalen-Derivats **7** durch Umsetzung des 1-Ethynyl-2-iodbenzol-Derivats **6** mithilfe eines Palladium-Katalysators unter typischen Sonogashira-Bedingungen (Schema 2).^[4] Was seinerzeit eher eine Einzelbeobachtung war, hat sich inzwischen zu einer allgemeinen Route zu Dibenzopentalenen entwickelt: die Metall-induzierte Dimerisierung unterschiedlicher Arten von Ethynylaromaten.

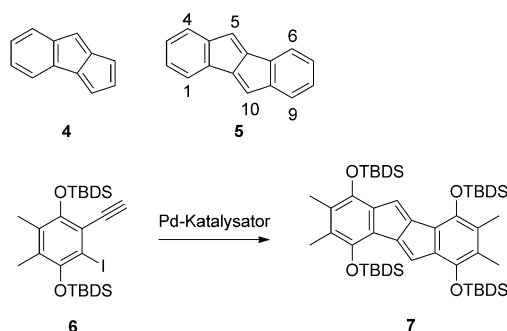
In einer der strukturell einfachsten Varianten dieses Reaktionstyps haben Saito et al. Tri(isopropyl)silylethynylbenzol (**8**) mit Lithium reduziert und dabei (außer einem offenkettigen Dimer von **8**) das Dibenzopentalenid **9** erhalten, das bei Iod-Oxidation in ausgezeichneter Ausbeute in das Dibenzopentalen-Derivat **10** übergeht (Schema 3), aus dem wiederum die Dihalogenide **11** hergestellt werden konnten.^[5]

In einer anderen, katalytischen CH-Aktivierungsroute haben Maekawa et al. diverse Arylacetylene in die entsprechenden substituierten Dibenzopentalene umgewandelt.^[6] Beispielsweise kann Tolan (**12**) in Gegenwart von PdCl₂, AgOTf und *o*-Chloranil in guten Ausbeuten zum Diphenyldibenzopentalen **13** dimerisiert werden (Schema 4).

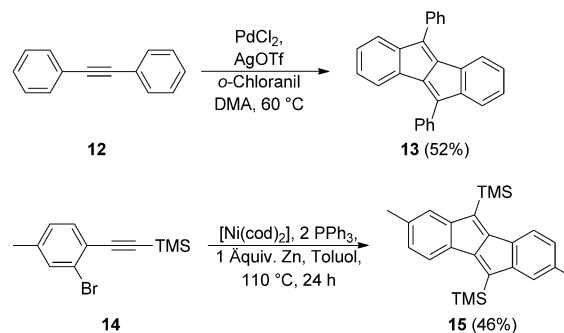
[*] Prof. Dr. H. Hopf
Institut für Organische Chemie
Technische Universität Braunschweig
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)
E-Mail: h.hopf@tu-bs.de



Schema 1. Pentalen (1) und seine Stabilisierung.



Schema 2. Dibenzopentalenderivate (7) aus aromatischen Ethynyliodiden (6) nach Youngs et al.^[4] (TBDS = *tert*-Butyldimethylsilyl.)



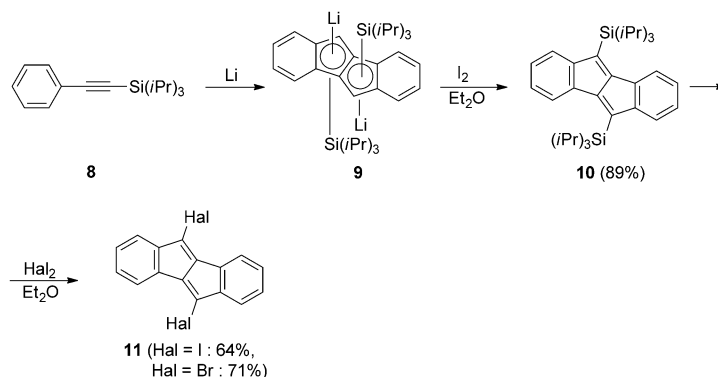
Schema 4. 5,10-Diphenylbenzopentalen (13) aus Tolan (12) nach Itami et al.^[6] (cod = 1,5-Cyclooctadien, DMA = Dimethylacetamid, TMS = Trimethylsilyl.)

Gemäß ersten mechanistischen Studien verläuft diese neue Anellierung im Sinne einer *ortho*-selektiven, elektrophilen aromatischen CH-Palladierung, die durch eine Alkin-Palladium-Präkoordination eingeleitet wird. Die Autoren beschreiben auch eine Anwendung dieser Transformation auf unsymmetrische Arylalkine, bei der die entsprechenden unsymmetrischen Dibenzopentalen-Derivate gebildet werden. Es ist offenkundig, dass in dieser Variante komplexere Produktgemische entstehen, wodurch der Aufarbeitungsaufwand vergrößert wird.

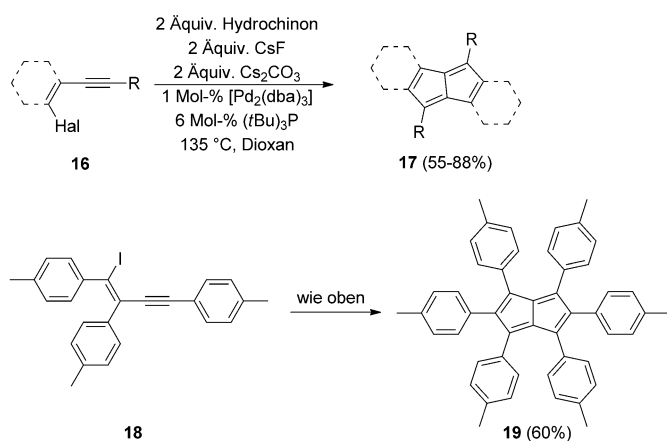
Youngs' Verfahren mit den 1-Ethynyl-2-halogenaromaten 6 als Substraten hat sich in neuester Zeit als sehr effektiv für die Herstellung von Dibenzopentalenen herausgestellt. Wie Kawase, Kubo und Mitarbeiter fanden, gehen verschiedene 2-Brom-1-ethynylbenzole in einer Nickel-vermittelten Dimerisierung in einem Schritt in mittleren Ausbeuten in symmetrisch substituierte Dibenzopentalene über.^[7] Ein Beispiel ist

das *ortho*-Bromphenylacetylen 14, das unter den in Schema 4 gezeigten Bedingungen in 46 % Ausbeute das 5,10-disilylierte Dibenzopentalen 15 liefert. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Substrate 14 auch durch die entsprechenden Naphthalin-Derivate ersetzt werden können, wobei dann, je nach Substitutionsmuster des Startmaterials, verschiedene Dinaphthopentalen-Diastereomere erhalten werden.^[8]

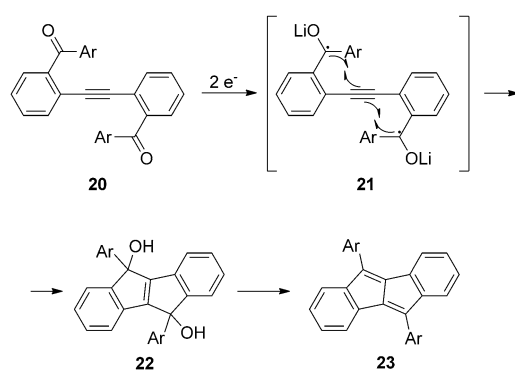
Die gegenwärtig vielfältigste und in höchster Ausbeute verlaufende Dimerisierung dieses Typs ist von Tilley und Levi vorgestellt worden.^[9] Die Reaktion besteht aus der Pd-katalysierten Homokupplung von Halogeneninen 16 (Schema 5) und liefert nicht nur carbocyclische Dibenzopentalene, sondern auch Derivate mit ankondensierten heterocyclischen Ringsystemen, beispielsweise Thiophenen. Eine besonders beeindruckende Pentalen-Synthese wurde übrigens für das Iodenin 18 beschrieben, das in hoher Ausbeute in das vollständig substituierte Pentalen-Derivat 19 überführt wurde.



Schema 3. Dibenzopentalendihalogenide (11) aus Ethynylbenzolen (8) nach Saito et al.^[5]



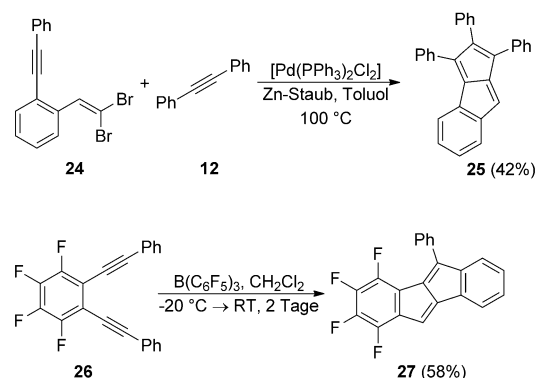
Scheme 5. Dibenzopentalene (17) aus Halogeneninen (16) nach Tilley und Levi.^[9] (dba = Dibenzylidenacetone.)



Scheme 6. 5,10-Diaryldibenzopentalene (23) durch reduktive Cyclisierung nach Yamaguchi et al.^[10]

Einen einzigartigen Weg zu substituierten Dibenzopentalenen, bei dem die Kohlenstoffatome des zukünftigen Produkts alle bereits im Ausgangsmaterial vorhanden sind, haben Yamaguchi et al. beschrieben.^[10] Dieser Weg (Schema 6) setzt auf *o,o'*-Bis(arylcabonyl)diphenylacetylene **20** als Ausgangsverbindungen und setzt sie einer reduktiven, intramolekularen Doppelcyclisierung mit Lithiumnaphthalenid aus. Das im Startschritt generierte Diyl **21** geht dabei eine doppelte radikalische 5-*endo-dig*-Cyclisierung ein, wodurch das Diol **22** zusammen mit dem Endprodukt **23** entsteht. Wie Kontrollexperimente zeigten, ist **22** in der Tat eine Vorstufe des Cyclisierungsprodukts **23**.

Das Stammsystem **4** der unsymmetrischen benzanellierten Pentalen-Derivate wurde offenkundig bereits von Lothrop in den frühen 1940er Jahren synthetisiert, wenngleich er seinerzeit annahm, Biphenylen hergestellt zu haben.^[11] Vor kurzem ist über zwei neue variable Wege zu unsymmetrischen Benzopentalenen berichtet worden. Diederich und Mitarbeiter nutzen eine kaskadenartig ablaufende Carbopalladierungsreaktion (Schema 7),^[12] deren Mechanismus vermutlich Ähnlichkeiten mit dem Homokupplungsprozess von Eninen von Levi und Tilley aufweist (Schema 5). Wendet man die Reaktion auf das bequem erhältliche Dibromid **24** und Tolan (**12**) an, wird das Triphenylbenzopentalen **25** in mittlerer



Scheme 7. Unsymmetrische Benzo-(25) und Dibenzopentalenderivate (27) nach Diederich et al.^[12] und Erker et al.^[13]

Ausbeute gebildet. Die Transformation ermöglicht die Variation von Substituenten in beiden Reaktionspartnern und führt so zu zahlreichen unsymmetrischen Benzopentalenen. Diese zeigen amphoterer Redoxverhalten und haben kleine HOMO/LUMO-Lücken, was sie zu interessanten Komponenten für die Konstruktion organischer Feldeffekttransistoren (OFETs) macht.^[8]

Unsymmetrische Dibenzopentalene lassen sich auch durch ein einstufiges Verfahren herstellen, das kürzlich von Erker, Yamaguchi und Mitarbeitern vorgestellt wurde.^[13] In diesem Fall werden 1,2-Bis(phenylethynyl)benzole als Substrate genutzt und durch eine intramolekulare Cyclisierung isomerisiert, die durch die starke Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ ausgelöst wird; Schema 7 illustriert die Cycloisomerisierung für den Fall des Tetrafluoroderivats **26**, das in guten Ausbeuten (58%) in den roten Feststoff **27** umgewandelt wurde. Die Transformation lässt sich auch auf andere *ortho*-Diphenylethynylbenzole übertragen und läuft vermutlich über dipolare Intermediate ab, die anschließend eine intramolekulare elektrophile aromatische Substitution eingehen.

Es wird interessant sein zu beobachten, inwieweit sich die hier geschilderten Reaktionen verallgemeinern und wie sich die erhaltenen Benzopentalene in der organischen Materialwissenschaft nutzen lassen werden. Selbstverständlich kann man den Pentalenkern dieser Verbindungen auch verändern; zum Beispiel ist er in neuester Zeit durch *s*- und *as*-Indaceneinheiten ersetzt worden.^[14]

Eingegangen am 14. August 2013

Online veröffentlicht am 11. Oktober 2013

- [1] Zusammenfassung bei: K. Hafner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, 28, 222–226.
- [2] K. Hafner, H.-U. Süß, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 626–628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 575–577.
- [3] K. Brand, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, 45, 3071–3077.
- [4] M. Chakraborty, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2947–2949.
- [5] M. Saito, M. Nakamura, T. Tajima, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 6062–6068. Vor kurzem ist diese Reaktion von Xi und Mitarbeitern erweitert worden: H. Li, B. Wei, L. Xu, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 11022–11025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10822–10825.

- [6] T. Maekawa, Y. Segawa, K. Itami, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2369–2373.
- [7] T. Kawase, A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2653–2661.
- [8] T. Kawase, T. Fujiwara, Ch. Kitamura, A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, S. Shinamura, H. Mori, E. Miyazaki, K. Takimiya, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7894–7898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7728–7732.
- [9] Z. U. Levi, T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2796–2797.
- [10] H. Zhang, T. Karasawa, H. Amada, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3076–3079.
- [11] W. C. Lothrop, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1187–1197. Die erste zweifelsfreie Route zu **4** haben Brown et al. beschrieben: R. F. C. Brown, N. Choi, K. J. Coulston, F. W. Eastwood, U. E. Wiersum, L. W. Jenneskens, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4405–4408.
- [12] P. Rivera-Fuentes, M. von Wantoch Rekowski, W. B. Schweizer, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, F. Diederich, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4066–4069.
- [13] C. Chen, M. Harhausen, R. Liedtke, K. Bussmann, A. Fukazawa, Sh. Yamaguchi, J. L. Petersen, C. D. Daniliuc, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6108–6112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5992–5996.
- [14] Wichtige Literaturangaben findet man bei: D. T. Chase, B. D. Rose, S. P. McClintock, L. N. Zakharov, M. M. Haley, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1159–1162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1127–1130.