

(174  $\mu$ L, 1.5 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h gerührt. Dann wurde *t*BuOK (562 mg, 5 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wurde mit wäßriger Ammoniumchloridlösung abgebrochen. Das Gemisch wurde mit Diethylether extrahiert und die organische Phase getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Eindampfen und Säulenchromatographie des Rückstands an Kieselgel (Hexan/EtOAc, 95/5) lieferten **5a** (177 mg, 92 %).

Eine Suspension von OXONE (6.46 g, 10.5 mmol) in  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL) wurde zu einer Lösung von **5a** (672 mg, 3.5 mmol) in THF (10 mL) bei 0°C zugegeben. Das Gemisch wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt und dann mit  $\text{H}_2\text{O}$ /EtOAc versetzt. Die organische Phase wurde mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Hexan/EtOAc, 70/30) und gab **6a** (564 mg, 98 %).

Eine Lösung von **6a** (164 mg, 1 mmol) in TfOH (1 mL) wurde 2 h bei 5°C → Raumtemperatur gerührt. Es wurde langsam zerstoßenes Eis zugegeben und das Reaktionsgemisch mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde nacheinander mit wäßriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, Wasser sowie gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Hexan/EtOAc, 90/10) und gab **7a** (144 mg, 98 %).

Eingegangen am 9. Februar 1999 [Z13018]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2267–2270

**Stichwörter:** Arene · Eintopfreaktionen · Eliminierungen · Enone · Integrierte chemische Verfahren

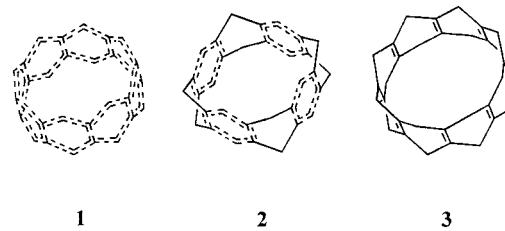
- [1] a) L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1, Wiley, New York, **1967**, S. 778; b) R. D. Haworth, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1125; c) G. Haberland, *Chem. Ber.* **1936**, *69*, 1380; d) W. E. Bachmann, A. L. Wilds, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 624; e) V. C. Burnop, G. H. Elliott, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1940**, 727.
- [2] a) R. Adams, R. W. Hufferd, *Org. Synth.* **1941**, *I*, 341; b) R. L. Frank, R. H. Varland, *Org. Synth.* **1955**, *III*, 829; c) C. M. Buess, D. D. Lawson, *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 313.
- [3] a) C. W. Bard, *Transition Metal Intermediates for Organic Synthesis*, Logos, London, **1967**, S. 1; b) H. Bönnemann, W. Brijoux in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 114; c) L. Tong, H. Lau, D. M. Ho, R. A. Pascal, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6000; d) V. S. Iyer, K. Yoshimura, V. Enkelmann, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2696.
- [4] Für eine neuere Untersuchung zur regioselektiven Trimerisierung von Acetylenen siehe a) A. Takeda, A. Ono, I. Kadota, V. Gevorgyan, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4547; b) V. Gevorgyan, L. G. Quan, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1244.
- [5] L. F. Fieser, *Organic Synthesis, Collect. Vol. 5*, Wiley, New York, **1973**, S. 604.
- [6] A.-D. Schlüter, M. Löffler, V. Enkelmann, *Nature* **1994**, *368*, 831.
- [7] M. Löffler, A.-D. Schlüter, K. Gessler, W. Saenger, J.-M. Toussaint, J.-L. Brédas, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2209.
- [8] A. D. Thomas, L. L. Miller, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4160.
- [9] a) H. W. Moore, O. H. W. Decker, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 821; b) S. L. Xu, H. W. Moore, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 326; c) L. Sun, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8194; d) C. A. Merlic, M. E. Pauly, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11319.
- [10] M. Murakami, M. Ubukata, K. Itami, Y. Ito, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2248.
- [11] a) A. Orita, Y. Yamashita, A. Toh, J. Otera, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 779; b) A. Orita, N. Yoshioka, J. Otera, *Chem. Lett.* **1997**, 1023.
- [12] Alle neuen Verbindungen in dieser Untersuchung wurden vollständig spektroskopisch und durch Elementaranalyse charakterisiert (siehe Hintergrundinformationen).
- [13] M. Müller, C. Kübel, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2099.

- [14] In diesem Verfahren dient die Acetalgruppe als Schutzgruppe für die Carboxygruppe. Da ein basenbeständiger Schutz dieser Gruppe nicht einfach ist, ist das Acetalverfahren eine nützliche Methode.
- [15] a) G. Stork, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2936; b) M. S. Newman, A. S. Hussey, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 3023.

## Strukturen, magnetische Eigenschaften und Aromatizität von Cyclacenen\*\*

Hyuk Soon Choi und Kwang S. Kim\*

Die Herausforderung, die das Design neuer, intellektuell ansprechender Molekülarchitekturen mit interessanten physikalischen und chemischen Eigenschaften darstellt, hat das Interesse vieler experimentell<sup>[1]</sup> und theoretisch arbeitender Chemiker<sup>[2]</sup> geweckt. Dies führte zur Postulierung einer Reihe gürtelförmiger Moleküle, die aus linear anellierten, teilweise oder völlig ungesättigten Sechsringen bestehen wie Cyclacene **1**, Collarene **2** und Beltene **3**. Während die



Collarene bereits synthetisiert worden sind, blieben die von Vögtle et al.<sup>[3]</sup> vorgeschlagenen Syntheseversuche für die Cyclacene auf dem Stadium von deren Vorstufen stehen.<sup>[4]</sup> Cyclacene sind wegen ihrer bemerkenswerten Strukturähnlichkeit mit Kohlenstoff-Nanoröhren und der Möglichkeit, ihre zylindrischen Hohlräume in der Wirt-Gast-Chemie zu nutzen, von Interesse.<sup>[4]</sup> Daher könnte eine detaillierte Untersuchung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften für viele Gebiete der Chemie von Nutzen sein. Die vorliegende theoretische Untersuchung von  $[n]$ Cyclacenen – wobei  $n$  die Zahl der verknüpften Sechsringe bezeichnet – enthüllt ungewöhnliche elektronische und magnetische Eigenschaften, die darauf zurückgeführt werden können, daß die beiden Perimeter zwei verknüpfte  $[2n]$ Trannulen – d. h. all-*trans*- $[2n]$ Annulen, wobei  $n$  hierbei die Zahl der C-Atome im Ring bezeichnet, – ähnlich sind. Dies widerspricht der ur-

[\*] Prof. K. S. Kim, H. S. Choi  
National Creative Research Initiative Center  
for Superfunctional Materials  
and  
Department of Chemistry, Pohang University  
of Science and Technology  
San 31, Hyojadong, Namgu, Pohang 790-784 (Südkorea)  
Fax: (+82) 562-279-8137  
E-mail: kim@postech.ac.kr

[\*\*] Diese Arbeit wurde im Rahmen der Creative Research Initiatives des Koreanischen Ministeriums für Wissenschaft und Technologie gefördert.

sprunglichen Hypothese, nach der  $[n]$ Cyclacene völlig aromatische Kohlenstoffgerüste haben.

Schleyer et al. beschrieben kürzlich einige interessante Eigenschaften von  $[n]$ Trannulen (Abbildungen 1 a und b).<sup>[5]</sup> Für  $n = 4k + 2$  ( $k = \text{ganze Zahl}$ ) bevorzugen  $[n]$ Trannu-

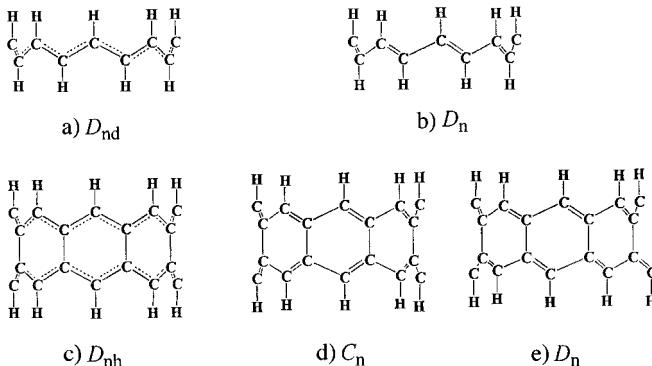


Abbildung 1. Mögliche Valenzisomere von  $[2n]$ Trannulen (a, b) und  $[n]$ Cyclacenen (c–e).

lene aromatische Singulettzustände mit  $D_{nd}$ -Symmetrie, wobei alle C-C-Bindungslängen gleich sind. Andererseits sind für  $n = 4k$  die Singulettzustände mit  $D_n$ -Symmetrie antiaromatisch und weisen alternierend unterschiedliche C-C-Bindungslängen auf. Diese Singulettzustände liegen energetisch nur 5–7 kcal mol<sup>-1</sup> tiefer als die entsprechenden Tripletzustände, die durch die Aromatizität stabilisiert werden. In ähnlicher Weise können bei  $[n]$ Cyclacenen drei mögliche Valenzisomere mit  $D_{nh}$ -,  $C_n$ - und  $D_n$ -Symmetrie in Betracht gezogen werden (Abbildungen 1 c–e), die entweder im Singulett- oder im Tripletzustand vorliegen.

Wir führten Dichtefunktionalrechnungen ohne Einschränkungen unter Verwendung der drei Becke-Parameter mit Lee-Yang-Parr-Funktionalen (UB3LYP) und einem 6-31G\*-Basissatz<sup>[6]</sup> für  $[n]$ Cyclacene ( $n \leq 14$ ) durch. Durch Schwingungsfrequenzanalyse wurde die  $D_{nh}$ -Symmetrie der optimierten Strukturen minimaler Energie bestätigt. Die Strukturen der Singulett- und Tripletzustände der  $[n]$ Cyclacene sind sehr ähnlich. Die Unterschiede betragen maximal 0.01 Å bei den Bindungslängen und 0.5° bei den Bindungswinkeln. Zwei C-C-Bindungslängen,  $r(CC_H)$  und  $r(CC)$  (wobei C ein C-Atom bezeichnet, das an drei weitere C-Atome und C<sub>H</sub> eines, das an ein H-Atom gebunden ist), haben leicht unterschiedliche Werte ( $r(CC_H) = 1.40$ –1.42 Å,  $r(CC) = 1.45$ –1.47 Å). Die signifikante Bindungslängenalternanz (BLA: 0.3–0.6 Å) in der Benzoleinheit deutet darauf hin, daß die Aromatizität des ursprünglichen Bausteins infolge der konformativen Spannung in den  $[n]$ Cyclacenen aufgehoben ist. Da alle Werte von  $r(CC_H)$  gleich sind und sehr nahe am Wert der C-C-Bindungslänge von Benzol liegen, kann man folgern, daß die  $[2n]$ Trannulen-Einheiten in  $[n]$ Cyclacenen aromatischen Charakter aufweisen, während es sich bei den  $n$  C-C-Bindungen um Einfachbindungen handelt. Diese Bindungen scheinen also einfach die Rolle von Verknüpfungen zu spielen, die zwei  $[2n]$ Trannulen-Einheiten miteinander verbinden.

Die Eigenschaften der  $[n]$ Cyclacene, die in den Auftragungen in Abbildung 2 beschrieben werden, lassen einen klaren

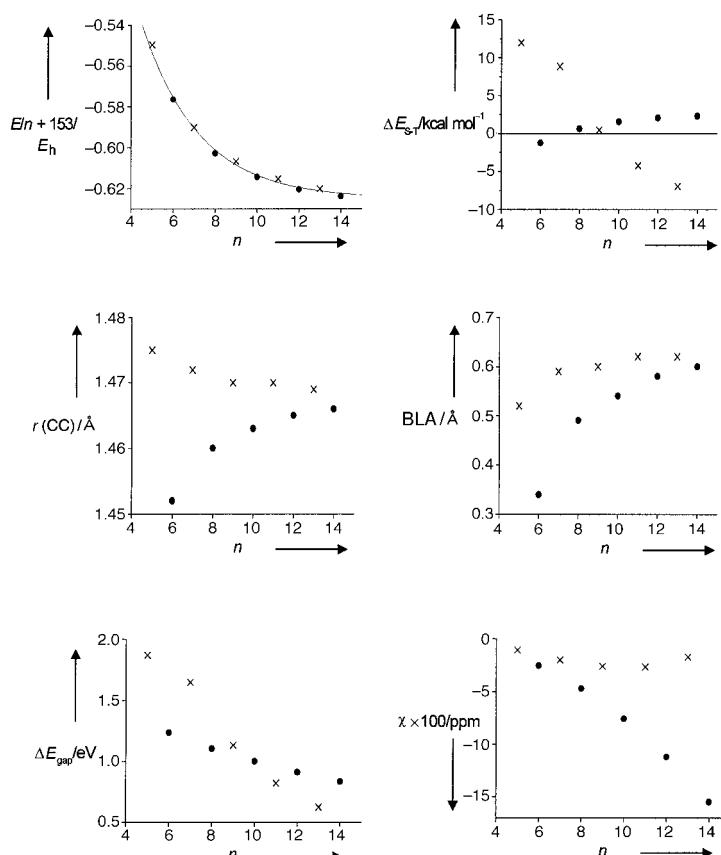


Abbildung 2. Energie eines Bausteins  $E/n$  (in Hartree,  $E_h$ ),  $\Delta E_{S,T}$ ,  $r(CC)$ , BLA,  $\Delta E_{gap}$  und  $\chi$  (von links nach rechts und von oben nach unten) als Funktion des Wertes von  $n$  von  $[n]$ Cyclacenen. (x), für ungeradzahlige Werte von  $n$ ; (●), für geradzahlige Werte von  $n$ .

Unterschied zwischen ungeradzahligen ( $= 2k + 1$ ) und geradzahligen Werten von  $n$  ( $= 2k$ ) für ganzzahlige Werte von  $k$  erkennen.  $[n]$ Cyclacene mit geradzahligen Werten von  $n$  haben eine größere Stabilität, was sich in der Energie pro Baueinheit ( $E/n$ ) äußert, kleinere Abstände  $r(CC)$ , kleinere BLA-Werte und viel negativere Werte für die magnetischen Eigenschaften (magnetische Suszeptibilität ( $\chi$ ), magnetische Suszeptibilitätserhöhung ( $\Delta$ ) und kernunabhängige chemische Verschiebung (nucleus-independent chemical shift, NICS);<sup>[5, 7]</sup> siehe Tabelle 1) neben charakteristischen Mustern der Energiedifferenz zwischen Singulett- und Tripletzustand ( $\Delta E_{S,T}$ ) und zwischen HOMO und LUMO ( $\Delta E_{gap}$ ). Bei steigendem  $n$  werden für ungeradzahlige Werte von  $n$  die Tripletzustände begünstigt, während für geradzahlige Werte die Singulettzustände begünstigt werden. Bei  $[n]$ Cyclacenen mit geradzahligen Werten von  $n$  ist  $\Delta E_{S,T}$  sehr klein (ca. 1 kcal mol<sup>-1</sup>), was auf interessante magnetische Eigenschaften hindeutet. Zusätzlich ist zu erwarten, daß bei größeren ungeradzahligen  $n$  der Wert von  $\Delta E_{gap}$  von etwa 2 eV (isolatorartige Eigenschaften für  $n = 5, 7$ ) gegen Null (metallartige Eigenschaften für große  $n$ ) rasch abfällt, mit einem mittleren Wert von ca. 0.6 eV (Halbleitereigenschaften für  $n = 13$ ). Dagegen nimmt  $\Delta E_{gap}$  bei größeren geradzahligen  $n$  sehr langsam ab (Halbleitereigenschaften mit ca. 1 eV für  $n = 6$ –14).

Ein Vergleich der berechneten Werte der magnetischen Eigenschaften von  $[n]$ Cyclacenen und  $[2n]$ Trannulen<sup>[5]</sup> enthüllt, daß  $[2k + 1]$ Cyclacene nahezu nichtaromatisch sind:

Tabelle 1. Berechnete Werte (UB3LYP/6-31G\*) der magnetischen Eigenschaften von  $[n]$ Cyclacenen.<sup>[a]</sup>

$n$	$\chi^{[b]}$	$A^{[b]}$	NICS <sup>[c]</sup>	$\delta^1\text{H}^{[d]}$
Singulett				
5	-104	-12	-9.6	2.6
7	-199	-35	-10.4	1.7
9	-258	-47	-6.4	1.7
11	-265	-7	-2.3	1.3
13	-172	133	-1.7	-1.3
Singulett				
6	-253	-113	-32.1	2.5
8	-469	-282	-31.8	1.2
10	-757	-523	-30.0	0.6
12	-1119	-837	-27.7	0.4
14	-1550	-1222	-25.4	0.4
Triplet				
6	-177	-37	-16.1	4.5
8	-319	-132	-17.0	3.4
10	-506	-272	-16.7	2.8
12	-736	-455	-15.8	2.5
14	-1002	-675	-4.6	2.3

[a] Die Daten von  $[n]$ Cyclacenen sollten mit denen der  $[2n]$ Trannulene von Schleyer et al.<sup>[5]</sup> verglichen werden. [b] In ppm angegeben. [c] NICS am Molekülzentrum. [d] Relativ zu Tetramethylsilan ( $\delta^1\text{H} = 31.0$  ppm).

Die Aromatizität zweier  $[4k+2]$ Trannulen-Einheiten wird nahezu aufgehoben. Auf der anderen Seite haben Triplet-[2k]Cyclacene eine Aromatizität, die der von Triplet-[4k]Trannulenen ähnlich ist, sowie ähnliche Werte der magnetischen Eigenschaften. Die Singulett-[2k]Cyclacene weisen annähernd die doppelte Aromatizität wie die Triplet-[4k]Trannulene auf – die Aromatizität der beiden  $[4k]$ Trannulen-Einheiten ist konzertiert – wohingegen die Singulett-[4k]Trannulene antiaromatisch sind. Die Aromatizität der Singulett-[2k]Cyclacene wird auch durch den kleinen Wert der berechneten chemischen Verschiebung  $\delta^1\text{H}$  belegt (0.4–2.6 ppm hochfeldverschoben), die von der senkrechten Anordnung der Wasserstoffatome im diatrop abgeschirmten Bereich oberhalb der Ringebenen der  $[4k]$ Trannulen-Einheiten herrührt.

Gemäß der Hückel-Regel haben  $4k\pi$ -Kohlenwasserstoffringe wie die  $[4k]$ Trannulene zwei einfach besetzte Molekülorbitale (SOMOs), so daß die Singulettzustände nichtaromatisch und instabil sind. In den  $[2k]$ Cyclacenen sind also zwei  $[4k]$ Trannulen-Einheiten über  $2k$  Bindungen stark gekoppelt, wie aus den relativ kleinen Werten von  $r(\text{CC})$  zu ersehen ist. Ferner koppeln die beiden SOMOs der einen  $[4k]$ Trannulen-Einheit mit den beiden SOMOs der anderen. Diese vier SOMOs spalten in zwei besetzte und zwei nichtbesetzte MOs auf, darunter das HOMO und das LUMO, und sind durch eine Energiedifferenz  $\Delta E_{\text{gap}}$  getrennt. Das HOMO und das LUMO, die  $k$  Knotenebenen in jeder  $[4k]$ Trannulen-Einheit haben, unterscheiden sich durch eine Knotenebene zwischen den beiden  $[4k]$ Trannulen-Einheiten (Abbildung 3). Da die Kopplung zweier  $[4k]$ Trannulen-Einheiten über  $2k$  C-C-Bindungen mit Einfachbindungscharakter relativ schwach ist, ist der  $\Delta E_{\text{gap}}$ -Wert der  $[2k]$ Cyclacene recht klein (ca. 1 eV), was zu einem sehr kleinen Wert für  $\Delta E_{\text{S-T}}$  führt (ca. 1 kcal mol<sup>-1</sup>). Daher haben  $[2k]$ Cyclacene, die durch eine starke Aromatizität stabilisiert werden, interessante magne-

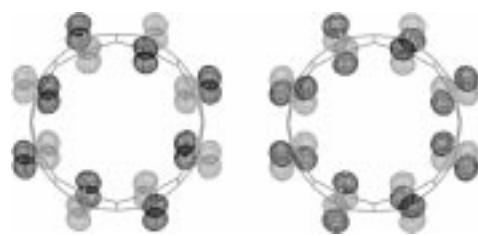


Abbildung 3. HOMO (links) und LUMO von [8]Cyclacen (rechts).

tische Eigenschaften und verhalten sich wie organische Halbleiter.

Unserer Ansicht nach bietet sich die Familie der Cyclacene zur experimentellen Erforschung ihrer Eigenschaften an. Anwendungsmöglichkeiten sind der Einsatz als Ionophore, Rezeptoren, organische Halbleiter, magnetische organische Materialien und molekulare elektronische Funktionseinheiten. Angesichts gut definierter Hohlräume oder Öffnungen (Radius =  $0.3875n + 0.0664$  Å) sind  $[n]$ Cyclacene mit geradzahligen Werten von  $n$  dazu geeignet, kationische Gäste durch Kation- $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkungen aufzunehmen.<sup>[2a, 8]</sup> Für das Design kurzer Kohlenstoff-Nanoröhren und zur Erforschung von deren Wachstumsmechanismen wäre es hilfreich, die Elektronenstruktur und die magnetischen Eigenschaften der  $[n]$ Cyclacene zu verstehen, die die einfachsten Baueinheiten von  $(n,0)$ -Kohlenstoff-Nanoröhren sind.

Eingegangen am 29. Januar 1999 [Z12976]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2256–2258

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Annulene • Aromatizität • Magnetische Eigenschaften • Makrocyclen

- [1] a) A. Schröder, H.-B. Mekelburger, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *172*, 179; b) A. Godt, V. Enkelmann, A.-D. Schlüter, *Angew. Chem. 1989*, *101*, 1704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1680; c) J. F. Stoddart, *Nature* **1988**, *334*, 10.
- [2] a) H. S. Choi, S. B. Suh, S. J. Cho, K. S. Kim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, *95*, 12094; b) K. S. Kim, C. Cui, S. J. Cho, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 461; c) K. S. Kim, S. Lee, J. Kim, J. Y. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9329; d) S. J. Cho, H. Whang, J. Park, K. Oh, K. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 485.
- [3] F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *115*, 157.
- [4] a) F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem. 1987*, *99*, 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 892; b) R. M. Cory, C. L. McPhail, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1987; c) L. Türker, *Polycyclic Aromat. Compd.* **1994**, *4*, 191.
- [5] A. A. Fokin, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9364.
- [6] J. B. Foresman, A. E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Pittsburgh, PA, **1996**.
- [7] a) P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317; b) P. von R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669.
- [8] a) R. A. Kumpf, D. A. Dougherty, *Science* **1993**, *261*, 1708; b) D. A. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163; c) K. S. Kim, J. Y. Lee, S. J. Lee, T.-K. Ha, D. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7399.