

Polycyclische Aromaten

Fulvene aus Endiinen: Regioselektive elektrophile Domino- und Tandemcyclisierungen von Eninen und Oligoinen**

Peter R. Schreiner, Matthias Prall und
Volker Lutz*

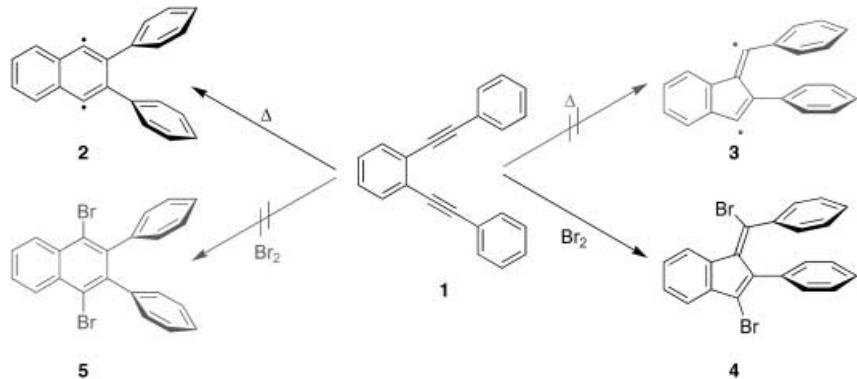
Die Krümmung in Fullerenen und vielen anderen nicht-planaren polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs) ist auf die Anellierung fulvenoider Fünfringe und aromatischer Sechsringe zurückzuführen.^[1] Daher ist die rationale Synthese geschlossener Nanoröhren und Fullerene^[2] auf Strategien zur Bildung von Fünfringen angewiesen, die durch eine Änderung der Reaktionsführung auch die Bildung von Sechsringen erlauben. Idealerweise gehen diese Reaktionen von den gleichen einfachen Edukten aus.

Auf eine solche Strategie wurden wir aufmerksam, als wir Alternativen zur C¹-C⁶-Cyclisierung von *o*-Bis(phenylethinal)benzol (Bergman-Reaktion^[5] von **1** zum kurzlebigen Diradikal **2**; Schema 1) untersuchten, die prinzipiell auch zu Benzopen-tafulvenen führen kann (C¹-C⁵-Cyclisierung zum Diradikal **3**).^[4] Während die thermische Cyclisierung zu **3** aufgrund ihrer hohen Aktivierungsbarriere (ca. 40 kcal mol⁻¹ mit UBS-B3LYP6-31G*) ungünstig ist, erhält man Pentafulvenderivate bei Reaktionen von Verbindungen wie **1** mit Elektrophilen (mit Brom entsteht **4** und nicht **5**, Schema 1),^[5-7] Carbanionen^[6] oder Radikalen.^[8] Somit sind die thermischen und reagenskontrollierten Reaktionen von **1** komplementär, und basierend auf bekannter Acetylenchemie gelingt die Synthese neuer kohlenstoffreicher Verbindungen.^[9]

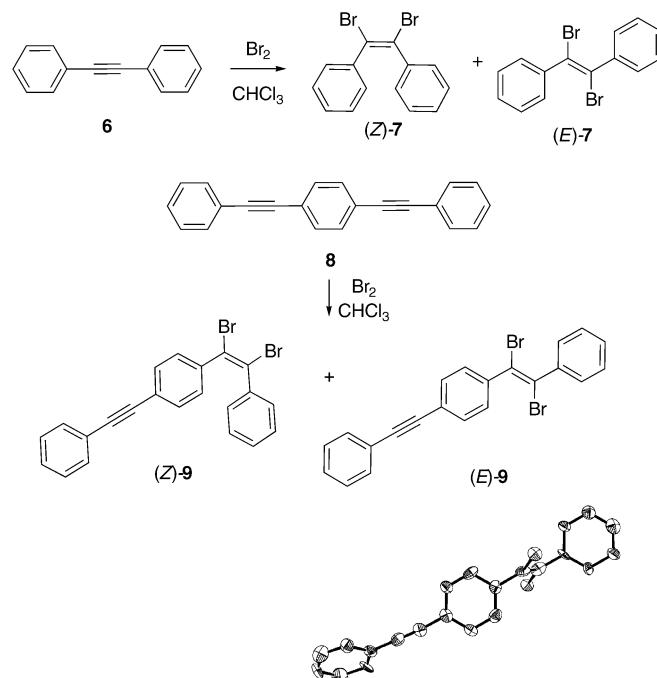
Halogenierte Kohlenwasserstoffe sind erfolgversprechende Vorstufen für Fullerenesynthesen.^[2,10] Obwohl die Reaktionsmechanismen ihrer Synthesen bekannt sein sollten, ist es bemerkenswert, dass nicht einmal die Addition von Brom an Diphenylacetylen (**6**, Schema 2) vollständig verstanden wird.^[11] Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit dieser und ähnlichen Reaktionen, die Benzopentafulvene durch regioselektive, elektrophile Cyclisierungen liefern.^[6,7,12]

Überraschenderweise liegen keine vollständigen spektroskopischen Daten zu Dibromstilben (7) vor. Eine Quelle

gibt ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für (*E*)-7 an, dessen Konfiguration durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt wurde,^[13] und an anderer Stelle wird über die Verschiebungen von $^{13}\text{C-NMR}$ -Signalen für (*E*)-7^[14] berichtet, die wir hingegen (*Z*)-7 zuordnen. Die NMR-Kopplungskonstanten erlauben ebenfalls keine eindeutige Unterscheidung. Um dieses Pro-



Schema 1. Thermisch reagiert **1** unter Bergman-Cyclisierung und Bildung eines Sechsring, während bei der elektrophilen Bromierung das Benzopentafulvenderivat **4** entsteht ((E)/(Z) = 5:1).



Schema 2. Bei der Addition von Brom an die Phenylacetylene **6** und **8** erhält man Gemische der (*E*)- und (*Z*)-Derivate von **7** bzw. **9**. (Die Struktur von (*E*)-**9** im Kristall ist abgebildet).

blem an einem analogen Substrat zu untersuchen, führten wir die Reaktion von **8^[15]** mit Brom unter identischen Bedingungen durch (0.4 M Br₂ in CHCl₃). Dabei entstehen (*E*)-**9** und (*Z*)-**9** in einem ähnlichen Verhältnis (60:40) wie (*E*)-**7** und (*Z*)-**7** bei der analogen Reaktion von **6** mit Brom. Fraktionsierende Kristallisation lieferte Kristalle von (*E*)-**9** (Schema 2), dessen ¹³C-NMR-Signale bei $\delta = 118.48$ und

[*] Prof. Dr. P. R. Schreiner, Dr. M. Prall, V. Lutz

Institut für Organische Chemie

Institut für Organische
Chemie
Justus-Liebig-Universität

Justus-Liebig-Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Giessen (Deutschland)

Fax: (+49) 641-99-34309

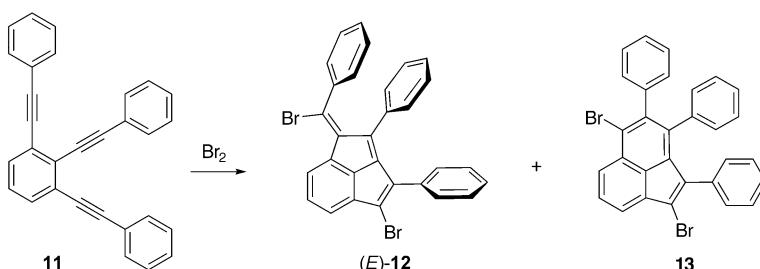
E-mail: prs@org.chemie.uni-giessen.de

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und die National Science Foundation (CHE-0209857) unterstützt. Wir danken Prof. M. Schmittel für wertvolle Kommentare.

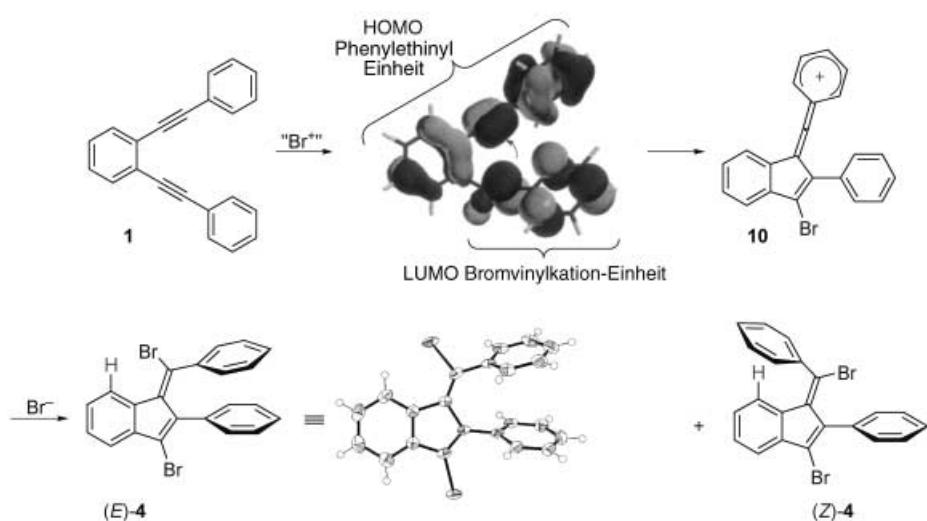
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

117.34 ppm besser mit denjenigen von (*E*)-**7** als von (*Z*)-**7** übereinstimmen – daraus schließen wir, dass die ^{13}C -NMR-Signale in Lit. [14] wahrscheinlich falsch zugeordnet wurden. Die geringe Selektivität der Bromaddition deutet auf einen offenen kationischen Übergangszustand hin.^[14]

Die elektrophile Cyclisierung von **1** zu **4** (Schema 3) wird durch die Bildung des konjugierten Kations **10** erklärt;^[6] die Cyclisierung zum Sechsring ergäbe dagegen ein höchst insta-



Schema 4. Elektrophile Dominocyclisierung von **11** zu (*E*)-**12** und **13** (4:1).



Schema 3. Elektrophile Dominocyclisierung von **1** zu (*E*)-**4** und (*Z*)-**4** (5:1). (Die Struktur von (*E*)-**4** im Kristall ist abgebildet). Das LUMO der Bromvinylkation-Einheit und das HOMO der Phenylethynyl-Einheit sind dargestellt, um die bevorzugt orbitalkontrollierte Cyclisierung zum Benzopentafulven zu verdeutlichen.

biles Naphthylkation. Beide Isomere von **4** können durch fraktionierende Kristallisation getrennt werden: Die Konfiguration des Hauptprodukts (*E*)-**4** (>80 %) wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die peripheren Phenylgruppen sind coplanar (Abstand ca. 3.8 Å); sie stehen orthogonal zur vollständig konjugierten Benzopentafulveneinheit. Die Ergebnisse von Rechnungen für (*E*)-**4** in der Gasphase (B3LYP6-31G*)^[16] stimmen ausgezeichnet mit den Kristallstrukturdaten überein.

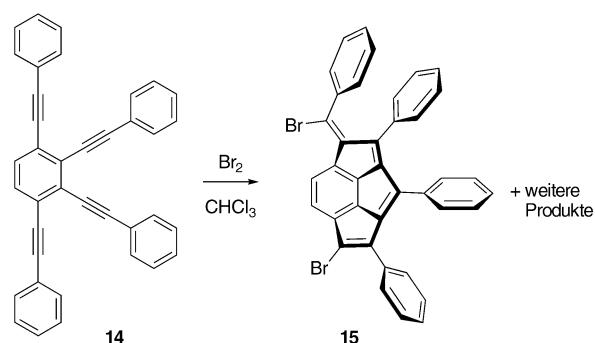
Die Annäherung des Bromvinyl-LUMO an das Phenylethynyl-HOMO zeigt, dass die endergonische Cyclisierung orbitalkontrolliert erfolgt. Dies drückt sich auch in der Verringerung des Abstand der Orbitale aus, die für die C-C-Verknüpfung entscheidend sind. Im Unterschied zu früheren Arbeiten weisen die Rechnungen (B3LYP6-31G*) das Bromvinylkation als echtes Minimum mit einer klassischen, nicht verbrückenden Struktur aus.^[14]

Da für **10** eine Vinylkation-Resonanzstruktur formuliert werden kann,^[17] sollte in Gegenwart einer dritten Phenylethynylgruppe durch eine Dominoreaktion^[5] ein weiterer Fulvenring entstehen. Die Reaktion von **11** mit Brom führt demnach nicht nur zu (*E*)-**12**, sondern über diese Dominosequenz auch zum Acenaphthylen-derivat **13** (Schema 4; (*E*)-**12**/**13** = 4:1, NMR). Die Trennung der Produkte gestaltet sich

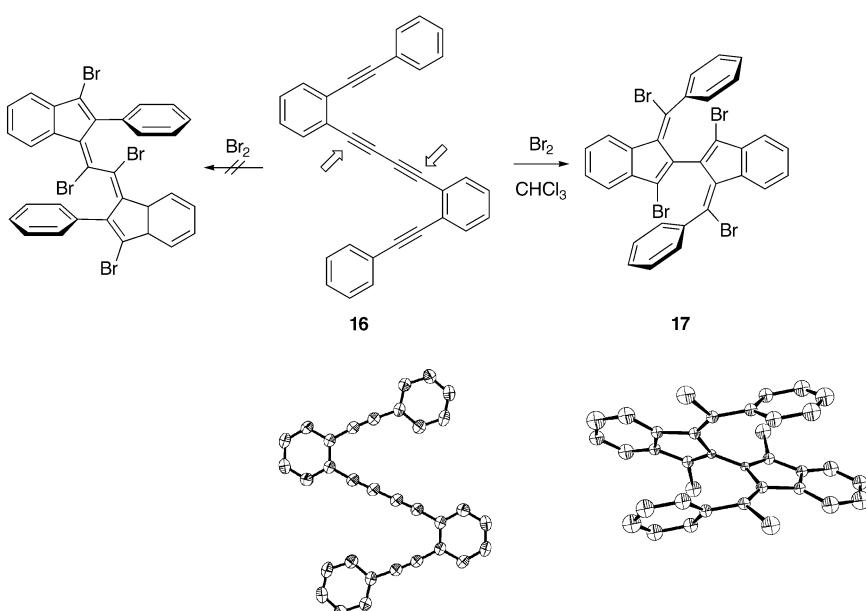
jedoch schwierig. Bei der chromatographischen Reinigung und sogar in CDCl_3 -Lösung (aufgrund von HCl-Spuren) isomerisiert das Hauptprodukt (*E*)-**12** vollständig zu (*Z*)-**12**. Rechnungen zufolge sollten zwei Phenylgruppen von (*E*)-**12** wie in (*E*)-**4** coplanar sein; der Abstand der zentralen Phenylgruppen zur dritten Phenylgruppe ist deutlich geringer (3.1 Å) und vergleichbar zu demjenigen in [3.3]Paracyclophanen (3.2 Å).^[18] Diese Synthese bietet einen einfachen Zugang zu redoxaktiven PAHs mit Cyclopent-[cd]inden-Gerüst.^[19]

Die vorliegende Strategie ermöglicht auch die elektrophile Dominocyclisierung höher substituierter Phenylethynylbenzole zu kohlenstofffreien fulvenoiden Verbindungen. Beispielsweise konnte bei der Cyclisierung von **14** die Halbschalen-Verbindung **15** NMR-spektroskopisch im Produktgemisch nachgewiesen werden (Schema 5). Bei der Reaktion entsteht

mindestens eine weitere Verbindung, wahrscheinlich das nächsthöhere Analoge von **13**. Da die Trennung der Produkte aufgrund ihrer Ähnlichkeit und schlechten Löslichkeit Probleme bereitet, stellen wir derzeit alkylsubstituierte Phenylethynyl-derivate her, um die Selbstassoziation der Produkte zu vermindern und ihre Löslichkeit zu verbessern. Sofern diese für PAHs typischen Probleme überwunden werden können, bietet die elektrophile „Reißverschlussreaktion“ eine inter-



Schema 5. Die elektrophile Dominocyclisierung von **14** führt zur Halbschalen-Verbindung **15**.



Schema 6. Elektrophile Tandemcyclisierung des Tetrains **16** zum Bisfulvenderivat **17** mit Brom. (Die Strukturen von **16** und **17** im Kristall sind abgebildet).

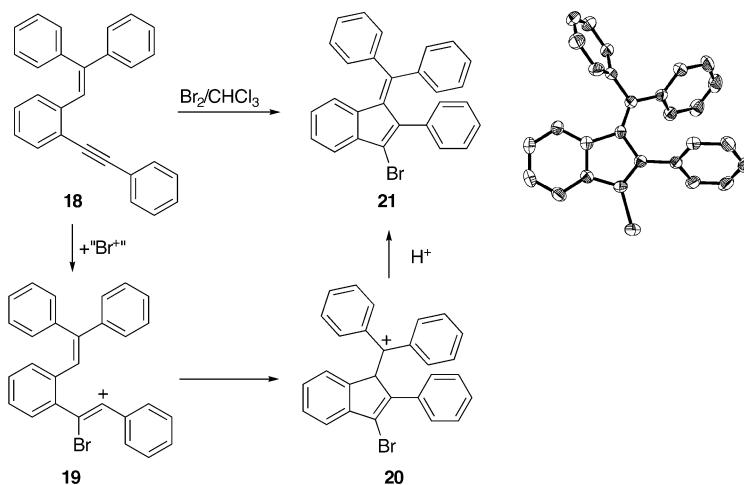
sind komplementär zu den thermischen Cyclisierungen, die aromatische Sechsringe liefern. Mithilfe dieser attraktiven Strategie können gekrümmte Strukturelemente in kohlenstoffreiche Verbindungen eingeführt werden, die z. B. durch Graphitverdampfung im Lichtbogen zugänglich sind: Nach Bromierung und Alkinylierung liefert die elektrophile Cyclisierung der *ortho*-Oligoine mit Brom die anellierten Benzopentafulvene. Diese Methode ist nicht auf Brom (oder andere Halogene) als Elektrophil beschränkt: Säurekatalysierte Cyclisierungen von Endiinen mit anschließender Luftoxidation sind ebenfalls bekannt.^[22] Die Cyclisierungsprodukte tragen Bromsubstituenten und können leicht weiter funktionalisiert werden. Daher sollte diese Strategie für die rationale Synthese weiterer PAHs geeignet sein.

essante Alternative für die Synthese anellierter Benzopentafulvene.

Zur weiteren Untersuchung der ausgeprägten Regioselektivität der Cyclisierung setzten wir das neue Tetrain **16** mit Brom um. Die selektive Bildung eines bislang unbekannten Bisfulvens (**17**) kann nur dadurch erklärt werden, dass "Br⁺" an der elektronenreichereren Diineinheit angreift (Pfeile in Schema 6). In diesem Fall verlaufen die Cyclisierungen zu den Pentafulveneinheiten tandemartig; die Dominocyclisierung zu Naphthylderivaten konkurriert nicht mit diesem Prozess. Die Kristallstrukturanalyse von **17** zeigt, dass die Pentafulveneinheiten nicht konjugiert sind (Diederwinkel der zentralen Butadieneinheit: 88°).

Schließlich wurden die Reaktivitätsunterschiede von Doppel- und Dreifachbindungen in elektrophilen Reaktionen^[11,20] anhand der Reaktion des neuen Enins **18** mit Brom studiert (Schema 7). Bemerkenswert ist, dass nach der Anlagerung eines Br⁺-Ions und anschließender regioselektiver Fulvenbildung ein Proton abgespalten wird – die Reaktion ist also ein Beispiel für eine seltene elektrophile vinylische Substitution.^[21] Ein alternativer Additions-Eliminierungs-Mechanismus erscheint fraglich, da das Br⁻-Ion eine zu schwache Base ist. Der beobachtete Reaktionsverlauf wird durch das Auftreten des stabilisierten Kations **20** als Intermediat erklärt. Die anschließende Abspaltung eines Protons ist gegenüber einer Bromidanlagerung bevorzugt, da so ein ausgedehnteres konjugiertes System gebildet wird. Diese Konjugation kann jedoch nicht der einzige Grund sein, da **21** merklich um die exocyclische Doppelbindung verdrillt ist (Diederwinkel: 22°, berechnet 23°). Dass die beiden Phenylgruppen nicht vollständig konjugiert sind, wird auch durch Rechnungen bestätigt; ein Packungseffekt kann also als Ursache ausgeschlossen werden.

Die elektrophilen Cyclisierungen aromatischer Systeme mit benachbarten Alkinyleinheiten zu Benzopentafulvenen



Schema 7. Die vinylische elektrophile Substitution von **18** ergibt das Fulvenderivat **21**. (Die Struktur von **21** im Kristall ist abgebildet).

Experimentelles

Details zur Synthese und Charakterisierung von **4**, **9**, **12**, **16–18** und **21** finden Sie in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 17. Februar 2003,
veränderte Fassung am 20. August 2003 [Z51195]

Stichwörter: Alkine · Brom · Cyclisierungen · Polycyclen · Tandemreaktionen

- [1] M. Zander, *Polycyclische Aromaten. Kohlenwasserstoffe und Fullerene*, Teubner, Stuttgart, **1995**.
- [2] L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. de Meijere, *Science* **2002**, 295, 1500.
- [3] R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 660.

- [4] M. Prall, A. Wittkopp, P. R. Schreiner, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9265.
- [5] B. J. Whitlock, H. W. Whitlock, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3559.
- [6] H. W. Whitlock, P. E. Sandwick, L. E. Overman, P. B. Reichardt, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 879.
- [7] H. W. Whitlock, P. E. Sandwick, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4525.
- [8] B. König, W. Pitsch, M. Klein, R. Wasold, M. Prall, P. R. Schreiner, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1742.
- [9] P. J. Stang, F. Diederich, *Modern Acetylene Chemistry*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [10] M. M. Boorum, Y. V. Vasil'ev, T. Drewello, L. T. Scott, *Science* **2001**, *294*, 828.
- [11] G. Melloni, G. Modena, U. Tonellato, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 227.
- [12] a) J. Blum, W. Baidossi, Y. Badrieh, R. E. Hoffman, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4738. b) Q. Zhou, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1294.
- [13] J. H. Espenson, Z. Zhu, T. H. Zauche, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1191.
- [14] R. Bianchini, C. Chiappe, G. Lo Moro, D. Lenoir, P. Lemmen, N. Goldberg, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1570.
- [15] H.-F. Chow, C.-W. Wan, K.-H. Low, Y.-Y. Yeung, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1910.
- [16] Gaussian98 (Revision A.11), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [17] P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Vinyl Cations*, Academic Press, New York, **1979**.
- [18] P. K. Gantzel, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 958; P. G. Jones, H. Hopf, Z. Pechlivanidis, R. Boese, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 673.
- [19] P. Eilbracht, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 751.
- [20] G. H. Schmid in *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond* (Hrsg.: S. Patai), Wiley-Interscience, Chichester, England, **1978**.
- [21] M. Hojo, R. Masuda, Y. Kamitori, E. Okada, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1975; Z. Rappoport, I. Schnabel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 146.
- [22] M. Schmittel, S. Kiau, *Liebigs Ann.* **1997**, 1391.