

Modellstudien zum Aufbau bandartiger Strukturen durch repetitive Diels-Alder-Reaktion

Karsten Blatter und Arnulf-Dieter Schlüter*

Max-Planck-Institut für Polymerforschung,
Postfach 3148, D-6500 Mainz, F.R.G.

Eingegangen am 7. Februar 1989

Key Words: Diels-Alder reaction, repetitive / Multicycles, aromatic quinoid / Ribbon structures, rigid

Die multicyclischen, chinoiden Aromaten **8** und **10–14** werden in meist sehr hohen Ausbeuten dargestellt. Aufgrund der Substitution mit flexiblen Alkyl-Ketten sind diese Verbindungen, selbst die 15- bzw. 19-Ringsysteme **13** und **14** gut löslich und damit charakterisierbar. Der Bisdien-Vorläufer **6** und das Bisdien **2** bieten sich als Bausteine für die Synthese löslicher Bandpolymerer über repetitive Diels-Alder-Reaktionen an.

Model Studies for the Synthesis of Ribbon-Shaped Structures by Repetitive Diels-Alder Reaction

The multicyclic, quinoid aromatic compounds **8** and **10–14** are prepared in very high yields in most cases. Caused by the substitution with flexible alkyl chains, these compounds are soluble and thus characterizable, including the 15- and 19-ring systems **13** and **14**. The bisdiene precursor **6** and the bisdiene **2** seem to be appropriate building blocks for the synthesis of soluble, ribbon-shaped polymers by repetitive Diels-Alder reactions.

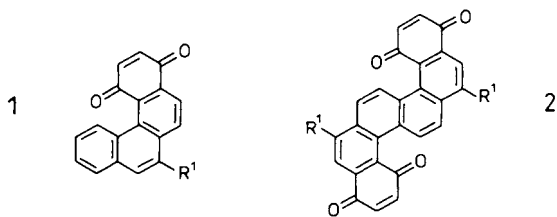
Wir befassen uns mit dem Aufbau strukturell regelmäßiger und charakterisierbarer, bandartiger Polymerer^{1,2)}. Hierfür scheinen uns Bausteine, die eine repetitive Diels-Alder-(DA-)Reaktion einzugehen vermögen, besonders geeignet. Die in der DA-Reaktion erzwungene relative Orientierung der jeweils bifunktionellen Diene und Dienophile gewährleistet die geforderte strukturelle Regelmäßigkeit des Aufbauprozesses, Vernetzungsreaktionen werden vermieden. Bandartige Strukturen sind durch ihre Zweisträngigkeit in der konformativen Beweglichkeit eingeschränkt. Um sie bei höheren Molekulargewichten löslich und damit charakterisierbar zu halten, sind löslichkeitsfördernde Maßnahmen von großer Wichtigkeit. Wir³⁾ und andere⁴⁾ konnten zeigen, daß die Löslichkeit von hauptkettensteifen Polymeren durch das Anheften längerer Alkylketten (typisch 6–16 C-Atome) deutlich erhöht wird.

topologien unter Einsatz des bifunktionellen Dienophils **2** zu erzeugen.

Die Synthese des Alkylketten-substituierten Bisdien-Vorläufers **6b** erfolgt in Analogie zum Fieser'schen Verfahren⁶⁾. Das gut zugängliche 1,4-Di(*n*-hexyl)benzol **3b**⁷⁾ wird unter rigorosem Lichtausschluß zu der entsprechenden Tetrabrom-Verbindung **4b** bromiert, aus der man dann mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von überschüssigem Furan eine *syn/anti*-Isomerenmischung der Addukte **5b** in einer Ausbeute von 30% erhält. Eine präparative Auftrennung dieses Isomerenmischungs, die bereits beim Grundkörper **5a** Schwierigkeiten bereitet hatte⁸⁾, gelingt vermutlich wegen des nivellierenden Effektes der paraffinischen Seitenketten nicht. Sie ist aber zur Erzeugung von „7“ auch nicht notwendig, wie schon Hart bemerkte⁵⁾. Deshalb setzt man direkt die Mischung der Isomeren **5b** mit Tetraphenylcyclopentadienon in stereospezifisch verlaufender Reaktion⁹⁾ zu den entsprechenden DA-Addukten **6b** um, die man in hoher Ausbeute im 5-g-Maßstab als analysenreine Materialien erhält.

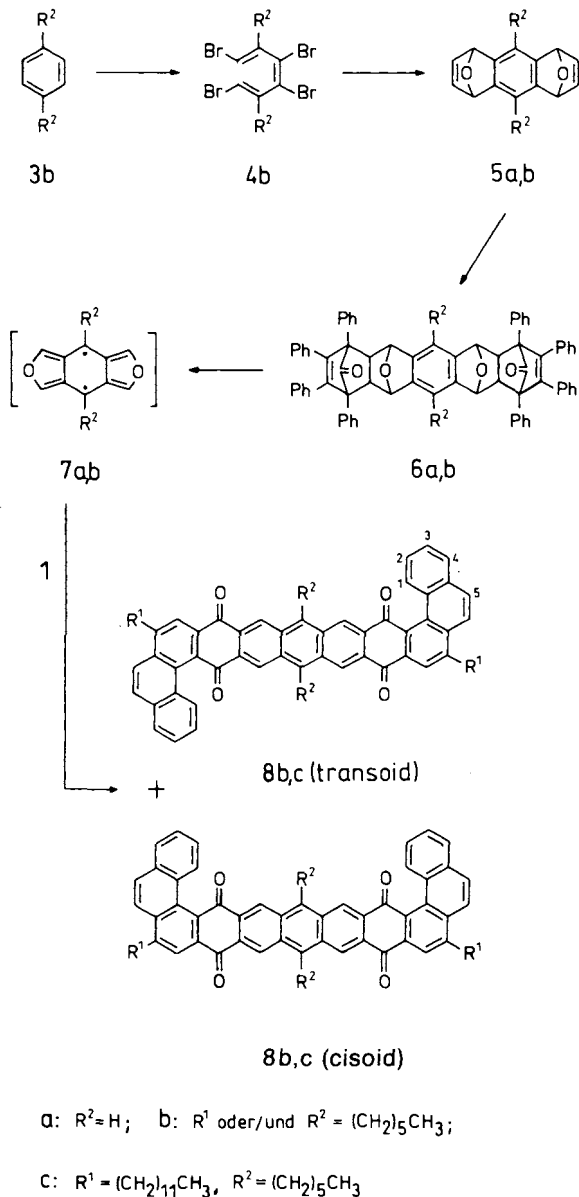
Bei der Synthese von Polymeren durch repetitive DA-Reaktion ist der hohe Umsatz bei jedem Cycloadditionsschritt wesentlich. Chinon-Derivat **1** besitzt eine Konstitution, die derjenigen eines wachsenden Kettenendes der Reaktion von „7“ mit Bisdienophil **2** entspricht. Deshalb wurde die Reaktion zwischen „7b“ und Chinon **1b** stellvertretend auf ihren Umsatz hin untersucht. Erhitzt man eine Suspension von **6** und **1b** (Molverhältnis 1:2) in Tetralin auf 180°C, beobachtet man eine nach wenigen Minuten abklingende Gasentwicklung. Die hierbei gebildeten, nicht näher charakterisierten DA-Addukte lassen sich durch weiteres Erhitzen vollständig dehydratisieren¹⁰⁾. Als einziges Produkt (neben Tetraphenylbenzol) wird dann ein Gemisch der *cisoid/transoid*-Isomeren **8c** in einer Ausbeute von 84% isoliert. Dies entspricht einem unteren Grenzwert von 92% für

Kürzlich berichtete Hart über die Entwicklung eines Syntheseäquivalents für Benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]difuran („7a“) und seine erfolgreiche Anwendung als bifunktionelles Dien in DA-Reaktionen⁵⁾. Ebenfalls sind kurzem sind die chinoiden Multicyclen **1** und **2** zugänglich, wobei nach unseren Erfahrungen das Chinon-Derivat **2** ein besonders geeignetes Bisdienophil zum Aufbau von Bandpolymeren sein sollte²⁾. Es lag daher nahe, das Potential des Hart'schen Bisobenzofurans „7a“ als Baustein für repetitive DA-Reaktionen mit Verbindung **2** zu testen, vorausgesetzt, es gelänge Alkylketten-substituierte Analoga von **6a** (Schema 1) zu synthetisieren. Wir berichten über die Synthese des *n*-Hexyl-substituierten Bisobenzofuran-Vorläufers **6b**, seine Umsetzung mit den monofunktionellen Chinonen **1** sowie über erste Versuche, längere Band-



a: $R^1 = (CH_2)_5CH_3$ b: $R^1 = (CH_2)_{11}CH_3$

Schema 1



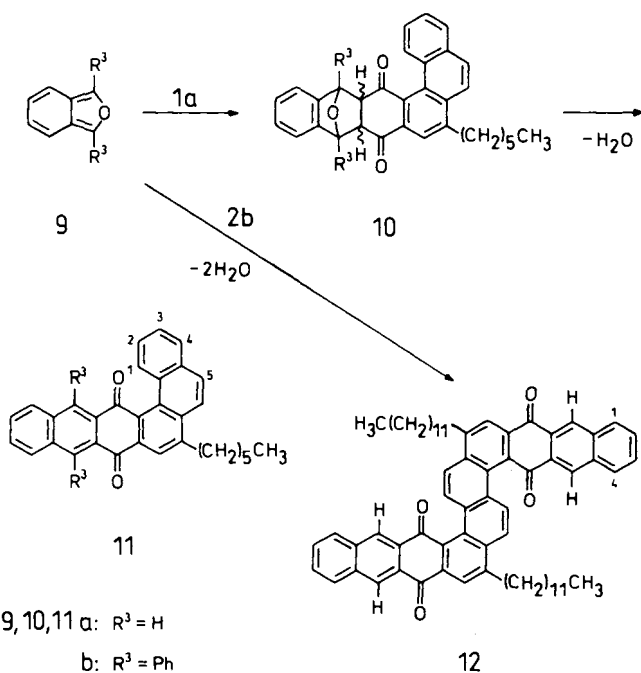
die beiden Schritte Cycloaddition und Dehydratisierung und deutet vollständigen Umsatz an. Ein solcher wird auch durch die ^1H -NMR-Spektren repräsentativer Rohmischungen, die keine Hinweise auf Nebenreaktionen ergeben, nahegelegt.

Die *cisoid/transoid*-Isomeren **8c** werden nicht getrennt. Das Isomerenverhältnis wird durch Vergleich der Intensitäten der Signale von 1(14)-H bei $\delta = 8.34$ bzw. 8.40 (jeweils Dublett mit $J = 8.1$ Hz) zu 3:1 bestimmt. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beider Isomere kann nicht entschieden werden, welches von ihnen die Hauptkomponente darstellt. Analoge Ergebnisse erhält man bei Verwendung von Dienophil **1a**. Hierbei sinkt die Ausbeute an **8b** allerdings wegen Verlusten bei der Aufarbeitung auf 61%.

Bevor in Richtung auf die Synthese längerer, bandartiger Systeme vorangeschritten werden konnte, war noch die Her-

stellung der Chinon-Derivate **10a, b**, **11a, b** und **12** als wichtige Modells-substanzen, insbesondere zum NMR-Datenvergleich, nötig (Schema 2). So liefert der Umsatz von Chinon **1a** mit den Isobenzofuranen **9a, b** glatt die *exo/endo*-Gemische der entsprechenden DA-Addukte **10a, b** (**10a**: *exo/endo* = 2:1; **10b**: *exo/endo* = 2:8) in nicht optimierten Ausbeuten von jeweils 80%. Im Fall von **10b** gelingt durch eine Variation der Reaktionsbedingungen zusätzlich die Synthese des ^1H -NMR-spektroskopisch reinen *endo*-Isomers. Die AB-Spinsysteme der Wasserstoff-Atome 9a-H und 15a-H sind bei $\delta = 4.25$ bzw. 3.40 (**10a**) und $\delta = 4.68$ bzw. 3.85 (**10b**) zentriert. Die *exo/endo*-Zuordnung der Isomere basiert auf der Annahme, daß die AB-Systeme bei jeweils tieferem Feld zum *endo*-Isomer gehören.

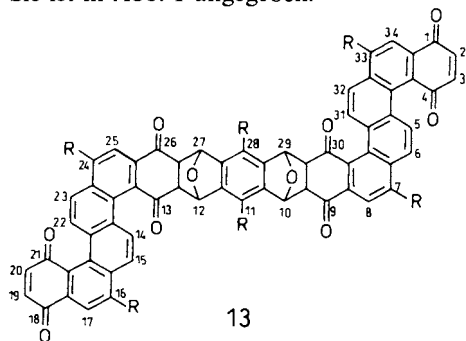
Schema 2



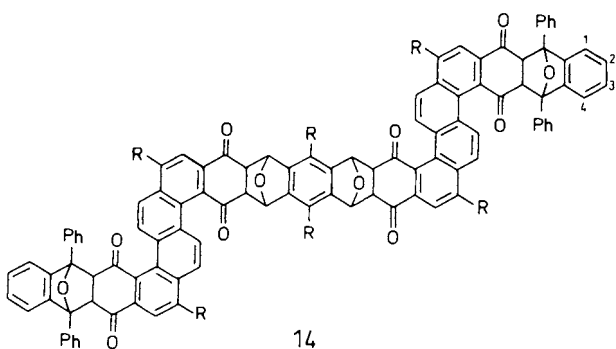
Die Addukte **10a, b** werden leicht säurekatalysiert zu den multicyclischen, chinoiden Aromaten **11a, b** dehydratisiert. Das Addukt **12** wird zur Vermeidung von Isomerenbildung von vorneherein unter dehydratisierenden Bedingungen aus dem Bisdienophil **2b**¹¹⁾ und Isobenzofuran **9a** hergestellt (Ausbeute: 78%). Die Addukte **10**, **11** und **12** sind vollständig charakterisiert, eine Zuordnung aller NMR-Signale gelingt wegen der teils sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen nicht.

Um die Bildung von polymerem Material möglichst zu unterdrücken, werden im nächsten Schritt die beiden bifunktionellen Teilchen „**7b**“ und **2a** nicht im Molverhältnis 1:1 miteinander zur Reaktion gebracht; vielmehr setzt man **2a** im Überschuß ein („**7b**“: **2a** = 1:4). Hierzu erhitzt man eine Suspension von Vorläufer **6b** und Bisdienophil **2a** in Tetralin für wenige Minuten auf 180°C . Nach chromatographischer Aufarbeitung des Ansatzes isoliert man nach Abtrennung von polymerem Material, über das wir gesondert berichten¹²⁾, das bereits aus 15 anellierte Ringen be-

stehende 1:2-Addukt **13** in einer Ausbeute von 60%. Dieses Stück eines Bandes entsteht, wie erwartet, als eine komplexe Mischung der möglichen *exo/endo*-, *syn/anti*- und *cisoid/transoid*-Isomere. Dementsprechend kompliziert sind die NMR-Spektren dieses gut löslichen Gemisches. Abb. 1 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von **13**. Die verschiedenen Isomeren geben glücklicherweise nur zur Bildung eng begrenzter Signalgruppen Anlaß, deren weitgehende Zuordnung unter Zuhilfenahme der Verschiebungen der Modellverbindungen gelingt. Sie ist in Abb. 1 angegeben.



13



14

Die Bifunktionalität von Verbindung **13** sollte sich zum Aufbau längerer Systeme ausnutzen lassen. Setzt man die Isomerenmischung **13** in siedendem Chloroform mit zwei Moläquivalenten **9b** um, isoliert man tatsächlich das erwartete 19-Ring-System **14** in einer Ausbeute von 86%. Der Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindung **13** und **14** liefert einen weiteren Beweis für Struktur **13**. Wesentlich ist hierbei, daß die Signale von C-1(18), C-4(21), C-2(19) und C-3(20), die von chinoiden Endgruppen in **13** stammen, im Spektrum der Verbindung **14** nicht mehr auftreten. Dafür beobachtet man dort die typischen Signale von Addukten des Diens **9b** an Chinone, die unter anderem bei $\delta = 57, 92$ und 193 auftreten. Zum Vergleich siehe z. B. die ^{13}C -NMR-Daten der Verbindung **10b** (Exp. Teil). Das Spektrum des 19-Ring-Systems **14** zeigt breitere Signalgruppen als dasjenige von Verbindung **13**. Diese Tatsache ist in Einklang mit der zweifachen Cycloaddition, da aus jedem in der Mischung von **13** existierenden Isomer bis zu vier weitere erzeugt werden können. Verbindung **14** stellt das längste bekannte bandartige Molekül dar¹³⁾, das zudem leicht in typischen organischen Solventien wie Chloroform und Toluol bei Raumtemp. vollständig gelöst werden kann.

Im Laufe der Untersuchungen stellte es sich als schwierig heraus, von unseren multicyclischen, im Verbrennungspro-

zeß vermutlich zu Graphitisierung neigenden Strukturen korrekte elementaranalytische Daten zu erhalten. Bei den Verbindungen **8** und **11b** liegen die Kohlenstoff-Werte um 0.6–0.8%, bei Verbindung **14** sogar um 2.2% zu niedrig. Die erhaltenen Daten sind im experimentellen Teil trotzdem angegeben. Massenspektrometrische Daten wurden nur bis zur 11-Ring-Struktur **8b** erhalten.

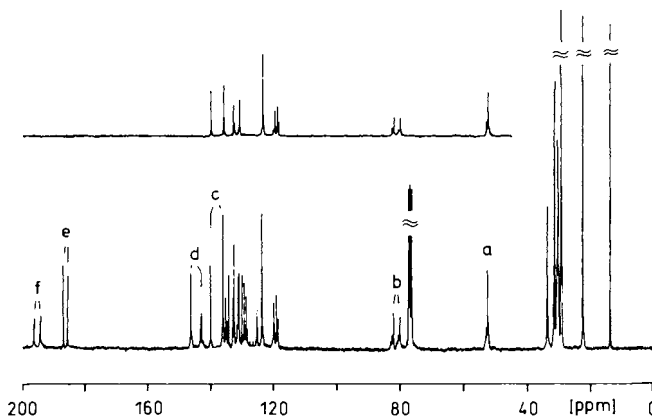


Abb. 1. ^{13}C -NMR- (unten) und DEPT-Spektrum (oben) von Verbindung **13**. Der Zuordnung liegt die Numerierung des *transoiden* Isomers zugrunde. a: C-9a,-12a,-26a,-29a; b: C-10,-12,-27,-29; c: C-2,-3,-19,-20; d: C-7,-10a,-11a,-16,-24,-27a,-28a,-33; e: C-1,-4,-18,-21; f: C-9,-13,-26,-30

Wie sich durch die Herstellung der Addukte **11** und **12** bereits andeutet, sehen wir als weitere Aufgabe, die Bandstücke **13** und **14** vollständig zu dehydratisieren und auf diese Weise zu weitgehend planaren Strukturen zu gelangen. Dies würde zu einer deutlichen Reduktion der Anzahl der Isomeren auf nur zwei, nämlich *cisoid* und *transoid*, führen, es würde aber auch eine Verminderung der Löslichkeit der Strukturen bewirken. Die dargelegten Versuche ermutigen, die Synthese polymerer Bandstrukturen über repetitive Diels-Alder-Reaktion zu wagen¹²⁾. Es sei auch darauf hingewiesen, daß die Alkylketten-substituierten Bisdienophile **5** nicht nur, wie hier dargestellt, zur Erzeugung von Bisisobenzofuranen „7“ dienen können, sondern vielmehr eigenständige, interessante Bausteine für Bandstruktursynthesen darstellen¹⁵⁾.

Wir danken Prof. G. Wegner, Mainz, für vielfältige Unterstützung dieser Arbeit, M. Rehahn für zahlreiche Diskussion und hilfreiche Hinweise, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für finanzielle Unterstützung (Projekt: „Planare Systeme“) und A. Wagner für die geschickte Durchführung einiger Experimente.

Experimenteller Teil

IR (KBr): Perkin-Elmer 1430. — UV: Perkin-Elmer Lambda 3. — ^1H - und ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS als innerer Standard): Bruker AC 300. Die ^1H -NMR-Verschiebungen von Verbindung **13** und **14** sind wegen der Linienbreite nur auf eine Dezimalstelle angegeben. — EI-MS (70 eV): Varian MAT 7. Die vollständigen Daten finden sich in Lit.¹⁴⁾. — Bei den Verbindungen **8**, **13** und **14**, bei denen *cisoid*e und *transoid*e Isomere auftreten können, liegt dem rationellen Namen jeweils das *transoid*e Isomer zugrunde.

1. Synthese des Bisisobenzofuran-Vorläufers 6b

a) *2,3,5,6-Tetrabrom-1,4-dihexyl-benzol (4b)*: In einer lichtundurchlässigen Apparatur werden 283 g (1.77 mol) Brom und 0.2 g Iod vorgelegt und unter Rühren 43.5 g (177 mmol) **3b** so zugetropft, daß die Innentemperatur 20°C nicht übersteigt. Anschließend rührt man noch 20 d bei Raumtemp. und gibt dann vorsichtig bis zur Farblosigkeit der Mischung 20proz. KOH-Lösung zu. Nach etherischer Aufarbeitung erhält man aus 3 l Ethanol 70 g (70%) farblose Kristalle, Schmp. 91°C. — ¹H-NMR: δ = 0.90 (t, 6H, CH₃), 1.20–1.70 (m, 16H, CH₂-alkyl), 3.14 (t, 4H, CH₂-benzyl). — ¹³C-NMR: δ = 14.04, (q, CH₃), 22.60–31.42 (4d), 41.88 (d), 127.53, 143.21 (2s). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 562 (8) [M⁺], Br₄-Muster.

C₁₈H₂₆Br₄ (562.0) Ber. C 38.47 H 4.66 Br 56.87
Gef. C 38.61 H 4.73 Br 56.72

b) *9,10-Dihexyl-1,4,5,8-tetrahydro-1,4,5,8-diepoxyanthracen (5b)*: Zu einer auf –25°C gekühlten Lösung von 15 g (26.7 mmol) **4b** in 150 ml Toluol und 20 ml Furan werden 200 ml einer 0.32 N Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan innerhalb von 3 h zugetropft. Anschließend wird noch 30 min bei –25°C gerührt, dann auf Raumtemp. erwärmt und vorsichtig mit 5 ml Methanol und 150 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und eingengt. Das verbleibende Material wird bei 4°C aus Ethanol umkristallisiert: 3.3 g (33%), Schmelzbereich 95–110°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1465 cm⁻¹ (s). — ¹H-NMR: δ = 0.87 (m, 6H, 2 CH₃), 1.23–1.50 (m, 16H, CH₂-alkyl), 2.52–2.65 (m, 4H, CH₂-benzyl, *anti*), 2.61 (t, 4H, *J* = 7.3 Hz, CH₂-benzyl, *syn*), 5.68 (s, 4H, 1-,4-,5-,8-H, *syn-anti*), 6.99 (s, 4H, 2-,3-,6-,7-H, *syn/anti*). — ¹³C-NMR: δ = 13.91, 13.94 (2 q, CH₃, *syn/anti*), 22.43–31.58 (10 t, CH₂-alkyl), 81.0 (d, C-1,-4,-5,-8, *syn/anti*), 126.8 127.0 (2 s, C-9,-10, *syn/anti*), 143.0, 143.2, (2 d, C-2,-3,-6,-7, *syn/anti*), 145.92, 145.95 (2 s, C-4a,-8a,-9a,-10, *syn/anti*). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 378 (26.5) [M⁺].

C₂₆H₃₄O₂ (378.6) Ber. C 82.49 H 9.05
Gef. C 82.41 H 9.14

c) *6,13-Dihexyl-1,4,4a,5,7,7a,8,11,11a,12,14,14a-dodecahydro-1,2,3,4,8,9,10,11-octaphenyl-5,14,7,12-diepoxy-1,4,8,11-bis(oxomethano)pentacen (6b)*: Eine Lösung von 1.00 g (2.60 mmol) **5b** und 2.03 g (5.28 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon in 10 ml Benzol wird 12 h unter Rückfluß erhitzt, wobei die tief violette Farbe der Lösung verschwindet und ein farblosler Feststoff ausfällt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und die verbleibenden farblosen Kristalle mit 25 ml heißem Ethanol gewaschen. Man erhält nach Trocknen farblose Kristalle; 2.35 g (77.5%), Schmp. 185°C (Zers.). — IR: $\tilde{\nu}$ = 1770 cm⁻¹ (s), 1600 (m). — ¹H-NMR: δ = 0.92 (t, 3H, CH₃-alkyl), 1.35–1.95 (m, 8H, CH₂-alkyl), 2.95 (m, 4H, CH₂-benzyl), 3.03 (s, 4H, 4a-,7a-,11a-,14a-H, *anti*), 3.16 (s, 4H, 4a-H, *syn*), 5.82 (s, 4H, 5-,7-,12-,14-H, *syn*), 5.84 (s, 4H, 5-H, *anti*), 6.83–7.00 (m, 20H, arom.-H), 7.27–7.45 (m, 20H, arom.-H). — ¹³C-NMR: δ = 14.1 (q, CH₃), 22.6–32.8 (8 t, CH₂-alkyl), 46.9 (d, C-4a,-7a,-11a,-14a), 47.1 (d, C-4a, *syn*), 64.2 (s, C-1,-4,-8,-11), 80.0 (d, C-5,-7,-12,-14, *anti*), 80.2 (d, C-5, *syn*), 124.1 [s, C-6(13), *anti*], 124.5 [C-6(13), *syn*], 126.7, 127.3, 127.5, 128.2, 129.3, 129.9 (6d), 131.5, 135.1, 135.6, 135.7, 138.6, (5s), 145.1 (s, C-5a,-6a,-12a,-13, *syn/anti*), 196.5 (2 s, CO, *syn/anti*). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 382.2 (100) [Tetraphenylbenzol⁺].

C₈₄H₇₄O₄ (1147.5) Ber. C 87.92 H 6.50
Gef. C 87.61 H 6.75

2) Umsetzungen mit den Isobenzofuranen 9a, b

a) *7-Hexyl-9a,10,15,15a-tetrahydro-10,15-epoxy-naphtho[1,2-a]-tetracen-9,16-dion (10a)*: Eine Lösung von 342 mg (1 mmol) **1a** und 230 mg (1 mmol) **9a** in 5 ml Diglyme wird unter Stickstoff auf 140°C erhitzt (10 min). Man beobachtet eine Gasentwicklung und

Entfärbung der tiefroten Lösung nach Hellgelb. Das Lösemittel wird i. Vak. entfernt und der verbleibende Rückstand aus 15 ml Ethanol umkristallisiert; 365 mg (79%), Schmelzbereich 145 bis 160°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1670 cm⁻¹ (s). — ¹H-NMR: δ = 0.90 (m, 3H, CH₃), 1.10–1.70 (m, 8H, CH₂-alkyl), 2.98 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH₂-benzyl, *endo*), 3.14 (t, *J* = 8.3 Hz, 2H, CH₂-benzyl, *exo*), 3.32, 3.48 (2 d, *J* = 9.0 Hz, 2H, 9a-,15a-H, *exo*), 4.16, 4.32 (2 m, 2H, 9a-,15a-H, *endo*), 5.90, 6.00 (2 d, *J* = 5.5 Hz, 2H, 10-,15-H, *endo*), 5.98, 6.26 (2 s, 2H, 10-,15-H, *exo*), 6.78–8.20 (m, 11H, arom.-H). — ¹³C-NMR: δ = 13.9 (q, CH₃), 22.4–33.7 (9 t, CH₂-alkyl), 51.5, 51.9 (2 d, C-9a,-15a, *endo*), 52.6, 53.3 (C-9a,-15a, *exo*), 80.3 (d, C-10, *exo*), 81.2, 81.6, (2 d, C-10,-15), *endo*), 82.9 (d, C-15, *exo*), 119.5, 119.6, 121.2, 121.3, 121.4, 121.9, 122.8, 123.1, 125.4, 125.7, 126.9, 127.0, 127.3, 127.4, 128.3, 128.7, (16 d), 128.7, 128.8, 129.0 (3 s), 129.2, 129.3, (2 d), 130.7, 130.8, 132.9, 135.0, 135.3, 135.8, 136.3, 142.4, 142.8, 144.0, 144.1, 145.4 (12 s), 194.0 (s, C-9, *exo*), 194.2 (s, C-9, *endo*), 197.7 (s, C-16, *exo*), 198.1 (C-16, *endo*). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 460 (1) [M⁺].

C₃₂H₂₈O₃ (460.6) Ber. C 83.45 H 6.13
Gef. C 83.23 H 6.20

b) *endo-7-Hexyl-9a,10,15,15a-tetrahydro-10,15-diphenyl-10,15-epoxynaphtho[1,2-a]tetracen-9,16-dion (10b)*: Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie für **10a** beschrieben. Ansatz: 342 mg (1 mmol) **1a**, 270 mg (1 mmol) **9b**. Lösemittel: Tetralin, Temp.: 180°C. Ausb. 480 mg (78%), Schmp. 182°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1685 cm⁻¹ (s). — ¹H-NMR: δ = 0.88 (t, 3H, CH₃), 1.20–1.65 (m, 8H, CH₂-alkyl), 2.95 (m, 2H, CH₂-benzyl), 4.57, 4.78 (2 d, jeweils 1H, *J* = 9.6 Hz, 9a-,15a-H), 6.36 (m, 1H), 6.73 (m, 2H), 6.78 (m, 1H), 6.93 (m, 1H), 7.40–8.15 (m, 16H, arom.-H). — ¹³C-NMR: δ = 13.9 (q, CH₃), 22.5–33.5 (5 t, CH₂-alkyl), 56.7, 58.2 (2 d, C-9a,-15a), 91.6, 92.3 (2 s, C-10,-15), 121.3, 121.5, 123.2, 124.9, 127.0, 127.2, 127.8 (7 d), 127.9 (s), 128.2, 128.3, 128.4, 128.6, 128.7, 129.1, 129.4, 129.7, 130.4, (9 d), 132.9, 134.7, 135.1, 136.1, 136.3, 144.2, 145.2, 145.5, (8 s), 193.8, 200.4 (2 s, C-9,-16). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 342 (7) [M⁺], 269 (100).

C₄₄H₃₆O₃ (612.8) Ber. C 86.25 H 5.92
Gef. C 86.16 H 6.01

exo/endo-10b: Führt man die gleiche Umsetzung in siedendem Chloroform (4 h) durch, isoliert man in 98proz. Ausb. das Gemisch *exo/endo-10b* (2:8). Einige charakteristische NMR-Daten des *exo*-Isomeren: ¹H-NMR: δ = 3.75, 4.00 (2 d, jeweils 1H, *J* = 9.6 Hz, 9a-,15a-H). — ¹³C-NMR: δ = 57.9, 61.5 (2 d, C-9a,-15a), 91.8, 92.0, (2 s, C-10,-15), 194.6, 198.3 (2 s, C-9,-16).

c) *9,21-Didodecylidanthracen[2,3-a:2,3-j]chrysen-6,11,18,23-tetraon (12)*: Man erhitzt 0.73 g (1 mmol) **2b** und 1.06 g (2 mmol) **9a** in 10 ml Diglyme 10 min zum Sieden, entfernt das Lösemittel i. Vak., nimmt den Rückstand in Chloroform auf, gibt 2 ml Trimethylsilyltriflat zu und rührt 1 h bei Raumtemp. Nach wäßriger Aufarbeitung wird das Tetraphenylbenzol durch Heißextraktion mit Ethanol entfernt und der Verbleibende dunkle Feststoff getrocknet; 0.72 g (78%), Schmp. 255°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1670 cm⁻¹ (s). — UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 250 (4.869), 410 (4.271), 455 (3.706). — ¹H-NMR: δ = 0.84 (t, 6H, CH₃), 1.13–1.85 (m, 40H, CH₂-alkyl), 3.19 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H, CH₂-benzyl), 7.68 [m, 4H, 2(14)-H, 3(15)-H], 7.87 [d, *J* = 9.3 Hz, 2H, 8(20)-H], 8.00 [m, 4H, 1(13)-H, 2(15)-H], 8.30 [d, *J* = 9.3 Hz, 2H, 7(19)-H], 8.33 [s, 2H, 10(22)-H], 8.79, 8.82 [2 s, jeweils 2H, 5(12)-H, 17(24)-H]. — ¹³C-NMR: δ = 14.0 (q, CH₃), 22.6–33.9 (8 t, CH₂), 119.0, 124.3, 128.8, 129.1, 129.2, 129.3, 129.4, 129.9, 130.1, (9 d), 131.8, 132.2, 133.0, 134.9, 135.5 (5 s), 146.5 [s, C-9(21)], 183.4, 185.3 [2 s, C-6(18), C-11(23)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 924 (31) [M⁺].

C₆₆H₆₈O₄ (925.3) Ber. C 85.68 H 7.41
Gef. C 85.49 H 7.68

d) 9,13,18,30,34,39-Hexahexyl-5,5a,11a,12,14,14a,20a,21,26,26a,32a,33,35,35a,41a,42-hexadecahydro-5,21,26,42-tetraphenyl-5,42,12,35,14,33,21,26-tetraepoxybisanthracen[2',3':9,10]phenanthro[1,2-a:1',2'-p]heptacen-6,11,15,20,27,32,36,41-octaon (**14**): Eine Lösung von 73 mg (0.05 mmol) **13** und 27 mg (0.10 mmol) **9b** in 3 ml Chloroform wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösemittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mehrmals mit heißem Ethanol gewaschen; 86 mg (86%), Schmp. 145–150°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1680 cm^{-1} (s), 1600 (m). — UV (Chloroform): λ_{max} (lg ϵ) = 240 (4.901), 270 (4.828), 322 (3.966), 390 (4.332), 430 (3.657). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.9 (m, 18H, CH_3), 1.1–2.0 (m, 48H, CH_2 -alkyl), 2.8–3.5 (m, 16H, CH_2 -benzyl, 11a-,14a-,32a-,35a-H), 3.8, 4.0 (2 m, 4H, 5a-,20a-,26a-,41a-H, *exo*), 4.6, 4.8 (2 m, 4H, 5a-,20a-,41a-H, *endo*), 5.8–6.2 (m, 4H, 12-,14-,33-,35-H), 6.3 (m, 4H, arom.-H), 6.8–8.3 (m, 38H, arom.-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: Signale zentriert bei δ = 14, 23, 29, 30, 32, 33, 52, 57, 61, 82, 92, 118–147, 193, 196, 199.

$\text{C}_{138}\text{H}_{130}\text{O}_{12}$ (1978.5) Ber. C 83.69 H 6.62
Gef. C 81.50 H 6.69

3) Dehydratisierung von **10a, b**

a) 7-Hexylnaphtho[1,2-a]tracen-9,16-dion (**11a**): Eine Lösung von 320 mg (69.5 mmol) **10a** in 5 ml Chloroform wird tropfenweise mit 220 mg (1.0 mmol) Trimethylsilyltriflat versetzt, worauf sich die Lösung dunkel verfärbt. Man rührt noch 10 min bei Raumtemp., hydrolysiert vorsichtig und wäscht die organische Phase mit 2 N Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach Trocknen (MgSO_4) und Entfernen des Lösemittels wird der Rückstand mit 15 ml heißem Ethanol gewaschen; 230 mg (75%) tiefgelbe Kristalle, Schmp. 156°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1660 cm^{-1} (s). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 240 (4.729), 330 (4.426), 390 (3.880). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.93 (t, 3H, CH_3), 1.30–1.85 (m, 8H, CH_2 -alkyl), 3.20 (t, 2H, J = 8.0 Hz, CH_2 -benzyl), 7.46, 7.60 (2 m, jeweils 1H), 7.69 (m, 2H), 7.85–7.95 (m, 3H), 8.30 (s, 1H, 8-H), 8.35 (d, J = 8.0 Hz, 1H, 1-H), 8.74, 8.79 (2 s, 2H, 10-,15-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 14.0 (q, CH_3), 22.5–33.8 (5 t, CH_2 -alkyl), 121.1, 123.8, 125.0, 127.6, 127.7, 128.5, 128.8, 129.2, 129.7, 130.0 (10 d), 130.5, 130.6, 130.7, (2 d), 132.2, 133.0, 134.1, 134.3, 134.7, 135.1, 135.3 (7 s), 145.9, (s, C-7), 183.1, 186.5, (2 s, C-9,-16). — MS (70 eV): m/z (%) = 442 (97) [M^+].

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (442.6) Ber. C 86.85 H 5.92
Gef. C 86.66 H 5.93

b) 7-Hexyl-10,15-diphenylnaphtho[1,2-a]tracen-9,16-dion (**11b**): Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung analog **11a**; 420 mg (71%) grüne Kristalle, Schmp. 239°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1670 cm^{-1} (s). — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 215 (4.685), 245 (4.755), 330 (4.424), 380 (3.963), 410 (3.794). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.89 (t, 3H, CH_3), 1.29–1.76 (m, 8H, CH_2 -alkyl), 3.07 (t, 2H, J = 7.7 Hz, CH_2 -benzyl), 7.05 (m, 1H, arom.-H), 7.38–7.90 (m, 19H, arom.-H), 8.08 (s, 1H, 8-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 13.4 (q, CH_3), 22.5–33.9 (5 t, CH_2 -alkyl), 121.4, 123.6, 125.0, 127.2, 127.3, 127.6, 127.7, 128.0, 128.1, 128.2, 128.4, 128.7, 129.0, (13 d), 129.2 (s), 129.8, 130.4, 130.9, (3 d), 132.5, 132.8, 134.3, 134.9, 135.6, 136.7, 137.6, 139.4, 140.3, 142.6, 144.8, (11 s), 183.8, 191.0 (2 s, C-9,16). — MS (70 eV): m/z (%) = 594 (100) [M^+].

$\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (594.8) Ber. C 88.86 H 5.76
Gef. C 88.05 H 6.22

4) Umsetzungen mit dem Bisobenzofuran-Vorläufer **6b**

a) 7,11,20,24-Tetrahexyldinaphtho[1,2-a:1',2'-p]heptacen-9,13,22,26-tetraon (**8b**): Eine Suspension von 684 mg (2.0 mmol) **1a** und 1.150 g (1.0 mmol) **6b** in 10 ml Tetralin wird unter Stickstoff in ein auf 180°C vorgeheiztes Ölbad gebracht. Nach ca. 2 min wird die Lösung klar, und man beobachtet eine Gasentwicklung, die nach 10 min beendet ist. Die tiefrote Lösung wird weitere 1.5 h bei

180–190°C belassen. Anschließend wird das Lösemittel i. Vak. entfernt und der verbleibende Rückstand durch Flash-Chromatographie aufgetrennt. Zuerst entfernt man Tetraphenylbenzol mit dem Eluent Petrolether/Ether (10:1). Dabei bleibt eine dunkle Zone auf der Säule zurück, die mit THF eluiert wird. Nach Einengen erhält man einen roten Feststoff; 602 mg (61%), Schmp. 280°C. Im folgenden sind die Daten der Mischung angegeben, in den NMR-Spektren werden nur die Daten des Hauptisomeren angegeben, die Signale des zweiten Isomeren sind nur geringfügig verschoben. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1670 cm^{-1} (s), 1600 (w). — UV (Chloroform): λ_{max} (lg ϵ) = 280 (4.971), 370 (4.884), 485 (4.300), 515 (4.416). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.90 (m, 12H, CH_3), 1.24–1.92 (m, 32H, CH_2 -alkyl), 3.10 (t, J = 7.5 Hz, 4H, CH_2 -benzyl, 7-,20-H), 3.83 (m, 4H, CH_2 -benzyl, 11-,24-H), 7.43–7.61 (m, 4H, arom.-H), 7.83–7.88 (m, 6H, arom.-H), 8.24 (s, 2H, 8-,21-H), 8.34 (d, J = 8.1 Hz, 2H, 1-,14-H), 9.16 (s, 2H, 10-,23-H), 9.23 (s, 2H, 12-,25-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 14.11, 14.13, (2 q, CH_3), 22.5–33.8 (8 t, CH_2), 120.8, 123.7, 125.1, 127.1, 127.2, 127.6, 127.7, (7 d), 128.6, 130.0 (2 s), 130.7, 130.8 (2 d), 131.3, 131.5, 132.0, 133.0, 134.1, 134.6, 135.2, 141.2, 142.2, 149.9 (10 s), 182.5, 185.6 [2 s, C-9(22), C-14(26)]. — MS (70 eV): m/z (%) = 974 (16) [M^+].

$\text{C}_{70}\text{H}_{70}\text{O}_4$ (975.3) Ber. C 86.20 H 7.23
Gef. C 85.60 H 7.23

b) 7,20-Didodecyl-11,24-dihexyldinaphtho[1,2-a:1,2-r]heptacen-9,13,22,26-tetraon (**8c**): 426 mg (1.0 mmol) **1b** und 573 mg (0.5 mmol) **6b** werden analog zur Synthese von **8b** umgesetzt. Man erhält **8c** als roten Feststoff; 480 mg (84%), Schmp. 225°C. Die spektroskopischen Daten sind, mit Ausnahme der zusätzlichen Signale durch die Verlängerung der Alkyl-Kette, identisch mit denjenigen von **8b**.

$\text{C}_{82}\text{H}_{94}\text{O}_4$ (1143.6) Ber. C 86.12 H 8.28
Gef. C 85.44 H 8.10

c) 7,11,16,24,28,33-Hexahexyl-9a,10,12,12a,26a,27,29,29a-octahydro-10,29,12,27-diepoxybisbenzo[9,10]phenanthro[3,4-a:4',3'-p]heptacen-1,4,9,16,18,21,26,30-octaon (**13**): Eine Suspension von 546 mg (1.00 mmol) **2b** und 286 mg (0.25 mmol) **6b** in 10 ml Tetralin wird unter Stickstoff in ein auf 180°C vorgeheiztes Heizbad gebracht. Nach kurzer Zeit beobachtet man eine Gasentwicklung, die nach ca. 5 min beendet ist. Die klare, tiefrote Lösung wird nach Abkühlen i. Vak. eingengt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, 100 g) aufgetrennt. 1. Fraktion [Petrolether/Ether (2:1)]: Tetraphenylbenzol; 2. Fraktion [Petrolether/Ether (1:1)]: 228 mg **2**; 3. Fraktion (THF): 213 mg (59%) **13** als brauner Feststoff, Schmp. > 300°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1665 cm^{-1} (s), 1620 (w). — UV (Chloroform): λ_{max} (lg ϵ) = 230 (4.895), 320 (4.824), 370 (4.356), 420 (3.941). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.9 (m, 18H, CH_3), 1.0–2.0 (m, 48H, CH_2 -alkyl), 2.8–3.5 (m, 16H, CH_2 -alkyl, 9a-,12a-,26a-,29a-H), 6.0–6.4 (m, 4H, 10-,12-,27-,29-H), 6.90–7.05 (m, 4H, 2-,3-,19-,20-H), 7.80–8.30 (m, 12H, arom.-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: Abb. 1.

$\text{C}_{98}\text{H}_{102}\text{O}_{10}$ (1439.9) Ber. C 81.75 H 7.14
Gef. C 81.85 H 7.12

CAS-Registry-Nummern

1a: 120173-20-8 / **1b**: 120173-29-7 / **2b**: 120173-23-1 / **3b**: 22588-73-4 / **4b**: 120173-17-3 / **5b** (Isomer 1): 120173-18-4 / **5b** (Isomer 2): 120292-80-0 / **6b**: 120173-19-5 / **8b** (Isomer 1): 120173-27-5 / **8b** (Isomer 2): 120173-30-0 / **8c** (Isomer 1): 120173-28-6 / **8c** (Isomer 2): 120173-31-1 / **9a**: 270-75-7 / **9b**: 5471-63-6 / **10a** (Isomer 1): 120173-21-9 / **10a** (Isomer 2): 120292-81-1 / **10b** (Isomer 1): 120173-22-0 / **10b** (Isomer 2): 120292-82-2 / **11a**: 120173-26-4 / **11b**: 120204-21-9 / **12**: 120173-24-2 / **13**: 120204-20-8 / **14**: 120173-25-3 / Furan: 110-00-9 / Tetraphenylcyclopentadienon: 73984-72-2

- ¹⁾ Zur Definition siehe: C. G. Overberger, J. A. Moore, *Adv. Polymer Sci.* **7** (1970) 113.
- ²⁾ K. Blatter, A.-D. Schlüter, G. Wegner, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- ³⁾ M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer*, im Druck; K. Opitz, A.-D. Schlüter, *Angew. Chem.* **101** (1989) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 456.
- ⁴⁾ J. Majunsz, J. M. Catala, R. W. Lenz, *Eur. Polym. J.* **19** (1983) 1043; W. Heitz, *Chem.-Ztg.* **110** (1986) 385; M. Ballauff, G. F. Schmidt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **147** (1987) 163.
- ⁵⁾ J. Luo, H. Hart, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 1343.
- ⁶⁾ L. F. Fieser, M. J. Haddadin, *Can. J. Chem.* **43** (1965) 1599.
- ⁷⁾ M. Kumada, K. Tamao, *Org. Synth.* **58** (1978) 127. M. Rehahn, A.-D. Schlüter, W. J. Feast, *Synthesis* **1988**, 386.
- ⁸⁾ Siehe Fußnote 5 in: F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **99** (1987) 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 892.
- ⁹⁾ Das ¹³C-NMR-Spektrum von **6** zeigt genau die für einen stereospezifischen Verlauf erwartete Anzahl von Signalen. Siehe auch Fußnote 12, Lit.⁵⁾
- ¹⁰⁾ Will man die Dehydratisierung vollständig unterdrücken, ist auf Säurefreiheit des Solvens und kurze Reaktionszeiten (10 min) zu achten.
- ¹¹⁾ Verbindung **2b** wurde in Analogie zur Vorschrift von **2a** hergestellt, siehe Lit.²⁾
- ¹²⁾ K. Blatter, A.-D. Schlüter, *Macromolecules*, Manuskript eingereicht.
- ¹³⁾ A. D. Thomas, L. L. Miller, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 4160.
- ¹⁴⁾ K. Blatter, *Dissertation*, Universität Mainz, 1989.
- ¹⁵⁾ T. Vogel, K. Blatter, A.-D. Schlüter, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, Manuskript eingereicht.

[34/89]