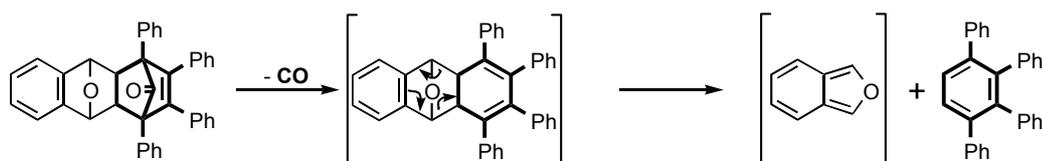


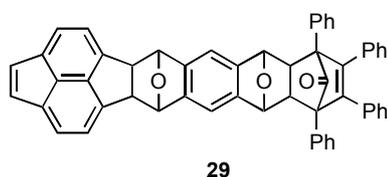
## 5. Auswahl und Synthese der Grundbausteine

Auf Grund der hohen Reaktivität der Isobenzofuran-Funktion des aktiven AB-Monomers **28** kann dieses nicht in isolierbarer Form synthetisiert werden. Die Isobenzofuran-Funktion muß vielmehr für eine Reaktion *in situ* generiert werden. Dies setzt eine entsprechende Schutzgruppe voraus, die unter den Polymerisationsbedingungen abgespalten werden kann ohne selbst an der Polymerisation teilzunehmen. Eine bewährte Schutzgruppe ist die Tetraphenylnorboren-7-on-Gruppe (Abb. 15), die bei thermischer Belastung zunächst in einer cheletropen Reaktion Kohlenmonoxid abspaltet und in einer anschließenden *retro*-DA-Reaktion, unter Abspaltung des wenig reaktiven 1,2,3,4-Tetraphenylbenzols, das Isobenzofuran freisetzt.<sup>32</sup>



**Abb. 15:** Funktion der Tetraphenyloxanorbornen-7-on-Gruppe (fett) zur *in situ* Generierung von Isobenzofuranen bei thermischer Belastung, am Beispiel des Isobenzofurans

Eigentliches Synthesziel ist also nicht das AB-Monomer **28**, sondern ein Monomervorläufer der Struktur **29** mit geschützter Isobenzofuran-Funktion.



Der Aufbau dieser Struktur ist theoretisch durch einfache Addition des gut zugänglichen Benzodifuran-Vorläufers **30** an Pyracylen **31** denkbar (Abb. 16), jedoch liegen hier die selben Verhältnisse wie beim AA-BB-Monomerpaar **15/16** vor. Da es sich beim Pyracen zudem um eine sehr reaktive Verbindung handelt, die erst 1990 im präparativen Maßstab synthetisiert werden konnte,<sup>33</sup> und die hochreaktiven Isobenzofuran-Gruppen aus **30** unter den zu ihrer

Freisetzung notwendigen Reaktionsbedingungen nicht selektiv geschützt werden können, sind auch beim Einsatz von großen Überschüssen eines der beiden Reaktionspartner überwiegend Diastereomergemische der Bisaddukte am unterschüssigen Reaktionspartner zu erwarten.

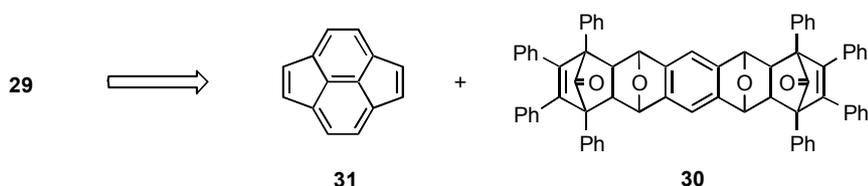


Abb. 16: Potentieller Zugang zu **29** aus Pyracylen **31** und dem Anthradifuranvorläufer **30**

Um die Probleme, die sich aus der Bifunktionalität von **30** und **31** ergeben, zu umgehen, müssen daher entsprechende monofunktionale Bausteine eingesetzt werden, die sich zu einem späteren Zeitpunkt in geeigneter Weise funktionalisieren lassen. Abgeleitet von **31** und **30** bieten sich das Dihydropyacylen **32**<sup>34</sup> und der bromierte Isobenzofuran-Vorläufer **33**<sup>35</sup> an (Abb. 17).

Nach einer primären Addition an die Doppelbindung von **32** sollte sich die zweite Doppelbindung durch eine Dehydrierungsreaktion einführen lassen, während die Bromsubstituenten in **33** eine weitere Funktionalisierung dieses Bausteins nach der Addition ermöglichen. Die zusätzliche Einführung von Alkylketten soll eine ausreichende Löslichkeit der potentiell schwer löslichen Additions- und Folgeprodukte gewährleisten - ein Prinzip, das sich bei vielen Synthesen ein- und doppelsträngiger Polymere und Oligomere bewährt hat.<sup>11-13</sup>

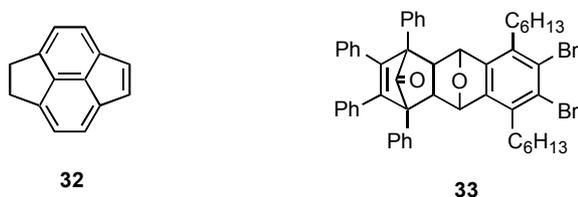


Abb. 17: 1,2-Dihydropyracylen (**32**) und Isobenzofuran-Vorläufer **33**, als Grundbausteine zur Synthese eines Diels-Alder-AB-Monomers der allgemeinen Struktur **29**.

## 5.1 Synthese des funktionalisierten Isobenzofuran Vorläufers

Der literaturbekannte Isobenzofuran-Vorläufer **33**<sup>35</sup> ist über eine vierstufige Synthese ausgehend vom käuflichen *p*-Dichlorbenzol zugänglich (Abb. 18). Alkylierung mittels einer Kumada-Kupplung<sup>36</sup> führt zum *p*-Dihexylbenzol, das durch eine vierfache Bromierung in das Tetrabromid **34**<sup>37</sup> überführt wird. Die folgende Addition von Furan an das *in situ* generierte Arin **35** geht auf Arbeiten von Hart<sup>38</sup> zurück, der die Effizienz dieser Methode für eine Vielzahl von *ortho*-Dibromiden zeigen konnte.

Die Ausbeuten dieser Reaktion konnten hier für **36** durch Verwendung von Phenyllithium (PhLi) anstelle des üblicherweise eingesetzten Butyllithiums (BuLi) auf 79 % gesteigert werden. Dies ist wahrscheinlich auf die geringere Reaktivität und Nucleophilie des PhLi zurückzuführen. Dadurch wird zum einen die Bildung des Bisaddukts zurückgedrängt und zum anderen der Angriff des nucleophilen Kohlenstoffs der metallorganischen Verbindung auf die olefinische Doppelbindung der Oxanorbornengruppe des Monoaddukts. Letzteres ist eine typische Nebenreaktion für BuLi initiierte Furanadditionen.<sup>30,39</sup> Durch die abschließende Addition von Tetraphenylcyclopentadienon **37** (Tetracyclon), die mit bekannt guten Ausbeuten von 85-90 % verläuft, wurde die Norbornen-7-on-Gruppe eingeführt, durch deren oben beschriebene Abspaltung das Isobenzofuran freigesetzt werden kann. Über diese Sequenz war **33** im 100 g Maßstab zugänglich.

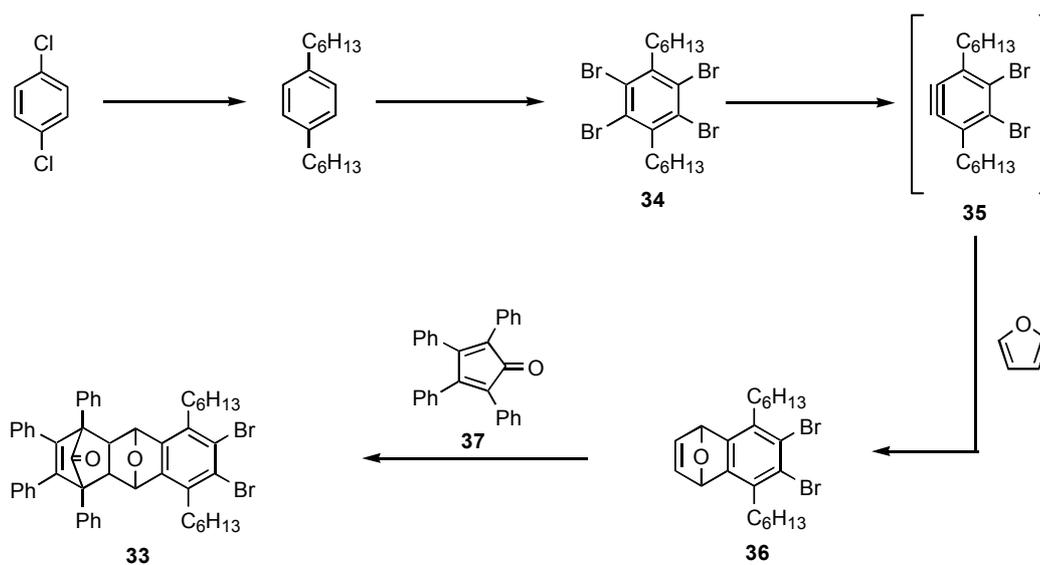


Abb. 18: Synthese zum Isobenzofuran-Vorläufer **33**

## 5.2 Synthese des 1,2-Dihydropyracylens

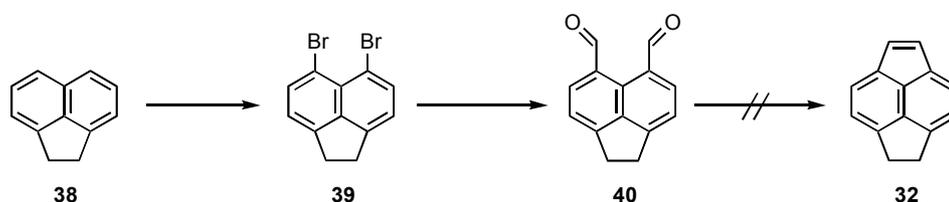
Auch das 1,2-Dihydropyracylen ist seit 1958 eine literaturbekannte Verbindung,<sup>34a</sup> die jedoch im Gegensatz zum käuflichen Acenaphthylen, das auf Grund seiner guten dienophilen Eigenschaften vielfach in Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt wurde, bisher keine synthetische Anwendung fand. Einzig über die NMR-spektroskopische Untersuchung des aus ihm generierten Pyracyclendianions wurde vor fast 30 Jahren berichtet.<sup>40</sup>

Dies ist überraschend, da man zum einen ähnlich gute dienophile Eigenschaften wie beim Acenaphthylen erwarten kann und zum anderen die Struktur des Dihydropyracylens mit seinen annelierten Fünf- und Sechsringen ein wesentliches Strukturelement der intensiv untersuchten Fullerene darstellt, die ihrerseits zu den erwähnten Synthesen von Fullerenausschnitten Anlaß gaben.

Als eine wesentliche Ursache für die offenbare Zurückhaltung gegenüber diesem Molekül ist wohl dessen relativ aufwendige Synthese anzusehen. So sind bisher nur eine achtstufige Synthese nach Bestmann (1969)<sup>34b</sup> und eine siebenstufige nach Trost (1971)<sup>34c</sup> publiziert, die für **32** im 0.5 g Maßstab durchgeführt wurden.

Es schien daher notwendig, nach einem kürzeren Syntheseweg, der größere Quantitäten an **32** zugänglich macht, zu suchen.

Eine retrosynthetische Betrachtung legte nahe das Dihydropyracylen über eine intramolekulare McMurry-Kupplung<sup>41</sup> aus dem bisher unbekanntem Diformylacenaphthen **40** (Abb. 19) darzustellen. McMurry-Kupplungen verlaufen üblicherweise mit guten bis sehr guten Ausbeuten, und die Carbonylgruppen schienen für eine solche Kupplungsreaktion günstig positioniert zu sein.



**Abb. 19:** Syntheseversuch zum Dihydropyracylen **32** über eine McMurry-Kupplung am Diformylacenaphthen **40**.

Die Synthese von **40** geht vom Acenaphthen aus, das über eine kinetisch kontrollierte Dibromierung mit N-Bromsuccinimid (NBS) in das 5,6-Dibromacenaphthen **39** überführt wurde.<sup>42</sup> Diese Reaktion verläuft zwar nur mit Ausbeuten von 20-25 %, machte **39** aber mit einem Minimum an präparativem Aufwand im 200 g Maßstab zugänglich. Die Formylierung erfolgte dann über die Addition von Dimethylformamid (DMF) an das durch Reaktion mit BuLi gebildete Dianion mit guten Ausbeuten von 60-70 %. Über die abschließende McMurry-Kupplung wäre somit eine effiziente dreistufige Synthese von **32** gegeben. Kupplungsversuche, unter den in der Literatur<sup>41b</sup> beschriebenen Bedingungen mit  $\text{TiCl}_3(\text{DME})_{1,5}$  und dem Zink-Kupfer-Paar, ergaben, bei vollständiger Umsetzung des Edukts **40**, aber weder im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts noch mittels Dünnschichtchromatographie (DC) Hinweise auf die Bildung von **32**. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts wurden breite intensive Signale im aliphatischen Bereich beobachtet, während die Signale im aromatischen Bereich ebenfalls breit aber wenig intensiv waren, was auf Polymerisationsreaktionen hindeutet. Ein ähnliches Ergebnis wurde für Kupplungsversuche zum Pyracylen **31**, das bisher nur auf pyrrolytischem Weg zugänglich ist,<sup>33</sup> ausgehend vom Diformylacenaphthylen **42** erhalten (Abb. 20). **42** war analog **40** aus Dibromacenaphthylen<sup>43</sup> **41** zugänglich, wobei die Ausbeuten hier jedoch nur bei 18 % lagen.

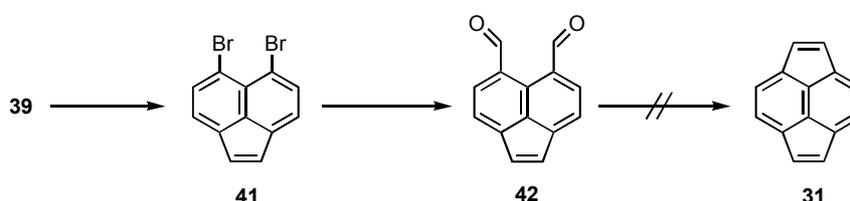
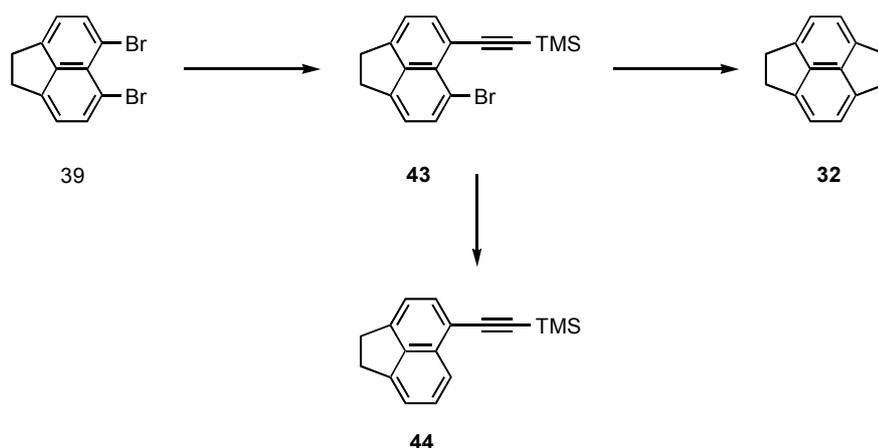


Abb. 20: Syntheseversuch zum Pyracylen **31** über eine McMurry-Kupplung am Diformylacenaphthylen **42**

Über das Fehlen von jeglichen Hinweisen auf die Bildung der anvisierten Kupplungsprodukte hinaus, konnten in der Literatur keine Berichte gefunden werden, die erfolgreiche Kupplungsreaktionen an ähnlichen Systemen, wie z. B. dem 1,8-Diformylnaphthalin, beschreiben. Es müssen daher neben möglichen experimentellen Fehlern, auch inhärente Eigenschaften der Pyracylene für das Scheitern der Kupplungsreaktionen in Betracht gezogen werden, die auf das  $\pi$ -System dieser Verbindungen zurückzuführen sind. So scheint es unter den Reaktionsbedingungen zur Polymerisation der möglicherweise intermediär gebildeten Pyracylene zu kommen, wie sie vom Acenaphthylen bekannt sind.<sup>33a,43</sup>

Die Synthese größerer Quantitäten des Dihydropyracylens über eine McMurry-Kupplung wurden daher, auch unter gegebenenfalls optimierten Reaktionsbedingungen, als wenig erfolgversprechend eingeschätzt und nicht weiter verfolgt.

Als Alternative wurde die intramolekulare Cyclisierung des Ethinylacenaphtens **43** untersucht (Abb. 21). Eine derartige Cyclisierung wurde von Kandil<sup>44</sup> für das 1-Brom-8-phenylacetylnaphthalin mit 82 %iger Ausbeute beschrieben, so daß sich hier eine ebenfalls dreistufige Sequenz zum Dihydropyracylen anbot. **43** wurde als erwartetes Nebenprodukt der Hagihara-Kupplung<sup>45</sup> von **39** und Trimethylsilylacetylen zum diacetylierten Acenaphten in 41%iger Ausbeute isoliert, wobei das diacetylierte Produkt nicht nachgewiesen werden konnte.

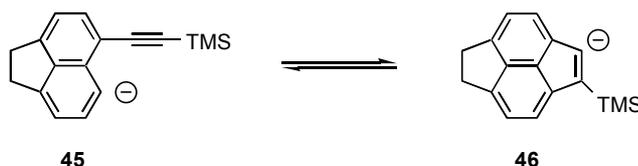


**Abb. 21:** Syntheserversuch zu **32** über intramolekulare Cyclisierung von **43**

Die Cyclisierungsreaktion von **43** führte aber auch hier nicht zum Erfolg. Als Reaktionsprodukt wurde zunächst nur das Debromierungsprodukt **44** isoliert.

Durch Zusatz von Triethylamin zur Reaktionslösung konnte, nach saurer Aufarbeitung, schließlich auch das Dihydropyracylen isoliert werden - jedoch fiel die Ausbeute mit 7 % sehr niedrig aus und war schlecht reproduzierbar.

Als Ursachen für den unbefriedigenden Syntheserfolg im Vergleich zum Literaturbeispiel können neben experimentellen Fehlern u. a. die Spannungsenergie, die bei der Isomerisierung des primär gebildeten Phenylanions **45** zum Vinylianion **46** aufgebracht werden muß, gesucht werden. Durch den zweiten Fünfring ist diese größer als bei der von Kandil beschriebenen analogen Isomerisierung eines Ethylnaphthalins, so daß das Gleichgewicht stärker auf der Seite des Phenylanions liegen sollte.



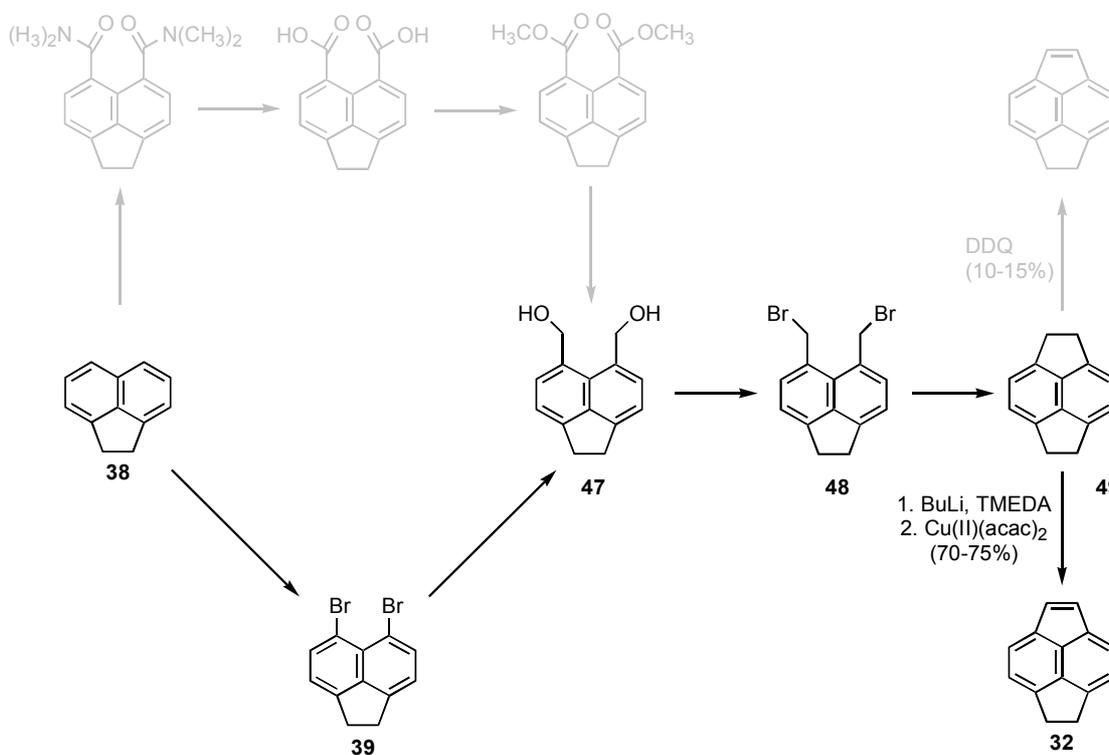
Das Gleichgewicht konnte zwar offenbar durch Zugabe von Triethylamin, durch eine bessere Komplexierung des Li-Kations im dafür sterisch weniger gehinderten **46**, nach rechts verschoben werden, dennoch wurde auch dieser Syntheseweg, auf Grund der geringen Ausbeuten, der schlechten Reproduzierbarkeit und mit Blick auf eine Synthese von **32** im Grammmaßstab, zunächst verworfen. Das Potential dieser Synthese scheint aber nicht ausgeschöpft zu sein.

Nachdem diese potentiellen Zugänge zu **32** keine befriedigenden Resultate lieferten, wurde schließlich versucht, die von Trost beschriebene Route (Abb. 22) zu verkürzen und zu optimieren. Die zentrale Verbindung in dieser Synthese ist das Bis(brommethyl)acenaphthen **48**, das auch Ausgangsverbindung der Dihydropyacylen Synthese von Bestmann<sup>34b</sup> ist. Über **48** kann der zweite Fünfring des Pyracens **49** durch eine intramolekulare Substitutionsreaktion, nach einem einfachen Metallhalogen austausch, in sehr guten Ausbeuten geschlossen werden. **48** wird nach Carpino<sup>46</sup> und Trost<sup>34c</sup> über eine fünfstufige Synthese, ausgehend vom Acenaphthen, über das Bis(hydroxymethyl)acenaphthen **47** dargestellt.

Unter Einsatz von 5,6-Dibromacenaphthen **39** ließ sich diese Route um zwei Stufen verkürzen, indem **47** direkt durch Hydroxymethylierung des dilithiierten Dibromids mit Paraformaldehyd in guten Ausbeuten von 70-74 % dargestellt werden konnte.

Die folgende Bromierung von **47** zu **48** mit  $\text{PBr}_3$  und die Cyclisierung zum Pyracen **49** verliefen in ähnlich guten Ausbeuten wie in der Literatur beschrieben (80-90 %).

Im Unterschied zur Literaturvorschrift war es für die Synthese von **49** jedoch nicht notwendig, große Überschüsse an PhLi einzusetzen. Durch die Reduzierung auf leicht überstöchiometrische Mengen ließ sich darüber hinaus die Aufarbeitung stark vereinfachen. Dies ist von großem Vorteil, da die ideale Reinigung von **49** durch Sublimation auf Grund der Kristallisation in langen, dünnen und sehr leichten Nadeln für Mengen > 1g nur schwer praktikabel ist. Allgemein wurden die Synthesen und Aufarbeitungen so ausgelegt, daß möglichst große Mengen mit möglichst geringem Synthese- und Reinigungsaufwand in brauchbarer Qualität für die jeweils folgenden Umsetzungen zugänglich sind. Dies geht im Einzelfall jedoch zu Lasten der absoluten Reinheit dieser Verbindungen.

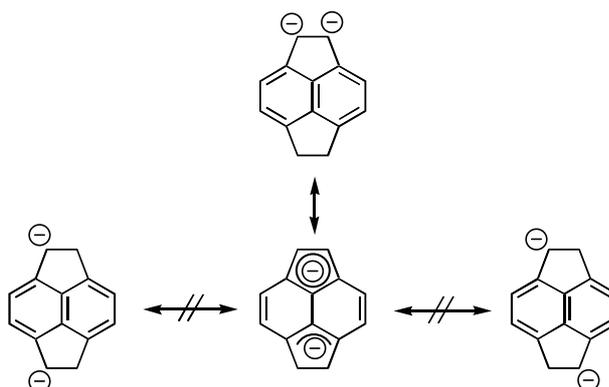


**Abb. 22:** Verkürzung und Optimierung der Dihydropyryclensynthese nach Trost (grau)

Die abschließende Dehydrierung des Pyracens mit DDQ zum Dihydropyrycyl konnte nicht mit den von Trost berichteten Ausbeuten von 42 % reproduziert werden. Trotz zahlreicher Versuche unter Variation von Lösungsmittel, Reaktionsdauer, Temperatur, Stöchiometrie, Zugabereihenfolge, Luft- und Feuchtigkeitsauschluß und der Verwendung von Chloranil, wurden reproduzierbare Ausbeuten nur in der Größenordnung von 10-15 % erzielt.

Produkte aus Ansätzen mit scheinbar höheren Ausbeuten zeigten die von Anderson beschriebene Braunfärbung unter Zersetzung des in reiner Form stabilen Dihydropyracylens. Diese unbefriedigenden Ausbeuten gaben Anlaß, nach einer alternativen Dehydrierungsmethode zu suchen, die schließlich in einer Deprotonierungs - Oxidationssequenz gefunden wurde und **32** in reproduzierbaren Ausbeuten von 70-75 % im 10 g Maßstab zugänglich machte.

Die doppelte Deprotonierung mit BuLi in Gegenwart von N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) mit anschließender Oxidation durch ein Metallsalz ist für andere Aromaten wie 9,10-Dihydroanthracen oder Acenaphthen in guten Ausbeuten beschrieben.<sup>47</sup> Die hohen Ausbeuten des Dihydropyracylens sind jedoch unerwartet, da die Bildung von **32** über ein ungewöhnliches vicinales Dianion verlaufen muß (Abb. 23) und sich hier im Unterschied zu den Literaturbeispielen nicht nur ein, sondern drei dideprotonierte Strukturen denken lassen.



**Abb. 23:** Regioisomere Dianionen des Pyracens **49** und Stabilisierung des 1,2-Dianions über ein Cyclopentadienyl-Allyl-System

Die Ausbeuten sprechen für eine regioselektive 1,2-Dideprotonierung. Dies läßt sich mit der Stabilisierung des vicinalen Dianions über ein Cyclopentadienyl-Allyl-System interpretieren, das aus den regioisomeren 1,5- und 1,6-Dideprotonierungsprodukten nicht gebildet werden kann. Für das Auftreten einer derartigen Stabilisierung spricht die Struktur eines zweikernigen Acenaphthylen-Eisencarbonylkomplexes, in dem die beiden Eisenatome

zum einen über dem Cyclopentadienylsystem und zum anderen über dem Allylanion-System lokalisiert sind.<sup>48</sup>

Durch Verwendung von Cd(II)chlorid, das als bestes Oxidationsmittel für derartige Reaktionen beschrieben wird, lassen sich die ohnehin guten Ausbeuten für **32** u. U. noch steigern, jedoch wurde auf Grund der Toxizität von Cadmiumverbindungen bewußt darauf verzichtet, und statt dessen das weniger problematische Cu(II)acetylacetonat eingesetzt.

Mit der hier vorgestellten, auf fünf Stufen verkürzten und in der letzten Stufe optimierten Route zum Dihydropyrcylen, ist diese Verbindung jetzt mit relativ geringem präparativem Aufwand in so großen Mengen zugänglich, daß zum einen ihre Chemie untersucht werden kann und zum anderen auch mehrstufige Synthesen darauf aufgebaut werden können.