

8. Aromatisierungsversuche

Mit dem Makrocyclus **57** konnte erstmals das Kohlenstoffgerüst der Äquatorregion eines Fulleren, hier C_{84} (D_2), dargestellt werden. Dieses Verküpfungsmuster findet sich aber auch bei weiteren mittelgroßen Fullerenen, z. B. dem C_{80} und C_{90} .

Die vier Oxanorbornen-Gruppen in **57** bieten im Prinzip die Möglichkeit diesen durch vierfache Eliminierung von Wasser in einer Stufe vollständig zu aromatisieren.

Für offenkettige Verbindungen wurden eine Vielzahl, meist säurekatalysierter, Dehydratisierungsmethoden berichtet,⁵⁵ von denen aber keine als allgemein anwendbar gelten kann. Da sich die Dehydratisierung mit *p*-Toluolsulfonsäure (*p*-TsOH) für das zum Cyclus **57** strukturell verwandte Polymer **2** und zugehörige Modellverbindungen als erfolgreich erwiesen hat^{29,11} und die Verwendung unpolarer Lösungsmittel erlaubt, wurde diese Methode für die Dehydratisierung favorisiert.

Die Reaktion von **57** mit dem Monohydrat der *p*-TsOH in siedendem Toluol lieferte aber nicht den anvisierten vollständig aromatisierten Cyclus **60** (Abb. 43), sondern, bei quantitativer Umsetzung von **57**, nur den durch zweifache Dehydratisierung gebildeten Makrocyclus **59** in 49 % Ausbeute. Daneben wurde eine vollständig unlöslicher, braunvioletter Niederschlag in 37 % Ausbeute isoliert. Letzterer wurde auf Grund seiner Unlöslichkeit nicht näher charakterisiert.

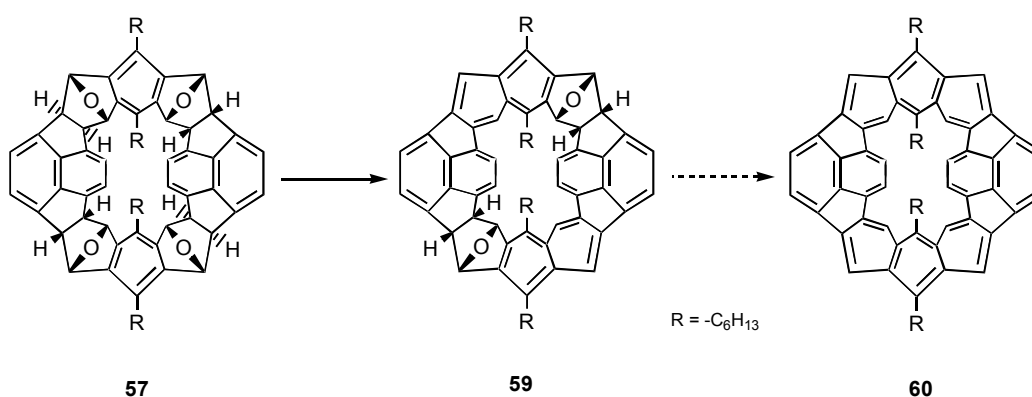


Abb. 43: Umsetzung von **57** mit *p*-TsOH unter Bildung des Makrocyclus **59**. Der vollständig aromatisierte Cyclus **60** wird nicht nachweisbar gebildet.

Durch die Anwendung drastischerer Bedingungen mittels eines großen Überschusses wasserfreier *p*-TsOH wurde, bei vollständigem Umsatz von **57**, kein anderes Ergebnis erzielt, mit Ausnahme der Verkürzung der Reaktionszeit von 16 h auf 1h. Eine erneute Umsetzung des partiell dehydratisierten Makrocyclus **59** (10 mg) mit *p*-TsOH führte zu dessen Abbau, unter Bildung eines ähnlichen unlöslichen Niederschlags wie er auch bei der Umsetzung von **57** auftrat. Das Dünnschichtchromatogramm des Rohprodukts zeigte jedoch neben der gelbgrünen Fluoreszenz von **59** eine Reihe weiterer fluoreszierender Flecke, deren Abtrennung aber nicht zu meßbaren Quantitäten führte, die in Folge dessen NMR-spektroskopisch auch bei hohen Pulszahlen nicht charakterisiert werden konnten. Die Bildung von **60** ist daher nicht völlig auszuschließen.

Die NMR-Spektren von **59** wiesen durch das Fehlen entsprechender Signale schon darauf hin, daß nur die *exo*-Oxanorbornen-Gruppen aromatisiert wurden (vergl. a. Abb. 45), was durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 44) gesichert werden konnte.

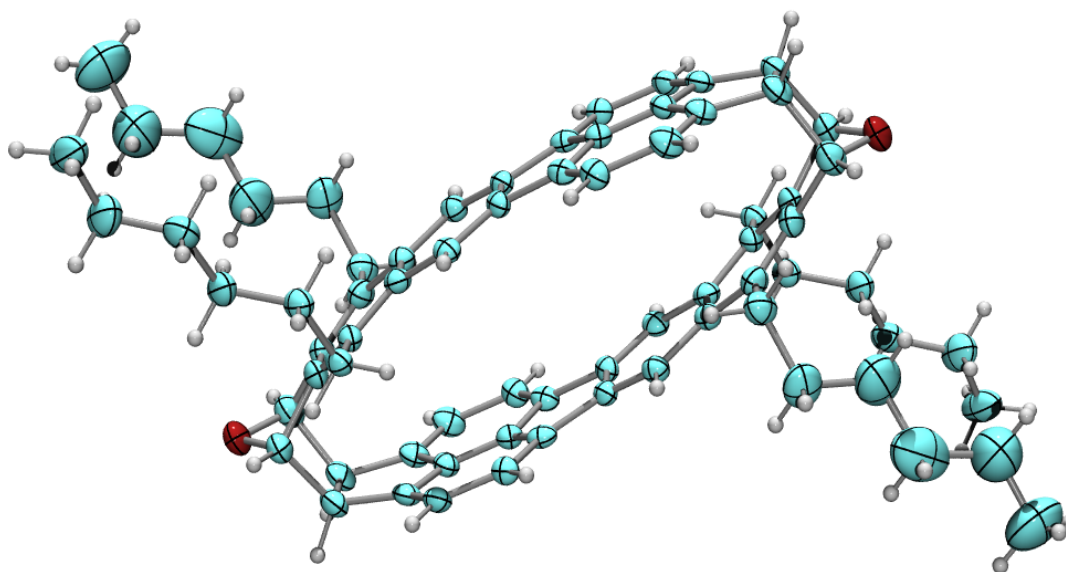


Abb. 44: Struktur von **59** im Kristall (Ortepdarstellung, 40 % Wahrscheinlichkeit)

Diese Ergebnis war zunächst etwas überraschend, da in frühen Arbeiten²⁹ berichtet wurde, daß *endo*-konfigurierte Oxanorbornen-Verkürfungen bei offenkettigen Verbindungen unter diesen Bedingungen schneller dehydratisieren als die *exo*-konfigurierten.

Qualitativ konnte dies durch die Umsetzung eines 1:1 Gemischs der beiden diastereomeren **58** mit *p*-TsOH bei Raumtemperatur bestätigt werden. Nach der Unterbrechung der Reaktion (2 h) zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts, neben dem Dehydratisierungsprodukt Benzo[*k*]fluoranthren, die beiden Diastereomeren mit einem *endo:exo* Verhältnis von 1:2.

Da außer **59** weder der vollständig aromatisierte Cyclus **60**, bei dem u. U. mit einer hohen Reaktivität zu rechnen war, noch Mono- oder Tridehydratisierungsprodukte isoliert werden konnten, wurde deren etwaiges Auftreten durch einen Dehydratisierungsansatz im NMR-Rohr bei der Siedetemperatur von Benzol- d_6 mittels der Protonenspektren untersucht (Abb. 45).

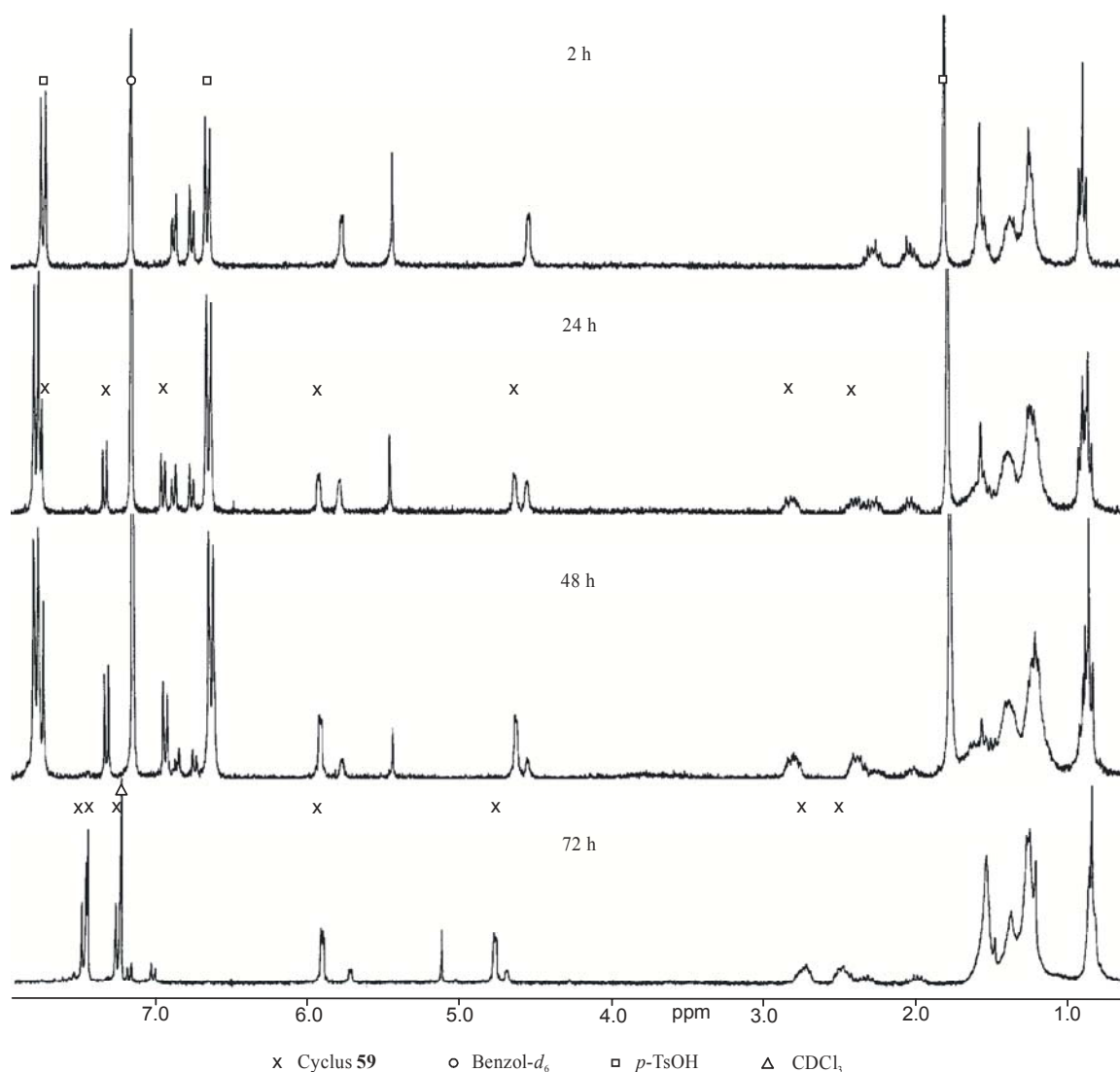


Abb. 45: Umsetzung von **57** mit *p*-TsOH in Benzol- d_6 ; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (270 MHz) nach 2, 24 und 48 h; 72 h Spektrum in CDCl_3 nach Abtrennung der Sulfonsäure durch Ausschütteln mit Wasser.

Über einen Zeitraum von 72 h treten neben den Signalen der Cyclen **57** und **59** keine erkennbaren Signale auf, die auf die Bildung anderer Dehydratisierungsprodukte schließen lassen.

Auf eine mögliche Ursache der nicht vollständigen Dehydratisierung, neben der potentiellen Instabilität von **60** unter den Reaktionsbedingungen, weist ein Vergleich der Strukturen von **57** und **59** hin. Während die Aromatisierung, und damit Planarisierung, der *exo*-Oxanorboren-Gruppen offenbar ohne größere Strukturänderungen möglich ist, setzt die Planarisierung der *endo*-Oxanorboren-Gruppen die Krümmung der aromatischen Untereinheiten voraus. Der damit verbundene Spannungsaufbau wirkt gegen die Aromatisierung. Andererseits stehen dem Arbeiten aus dem Gebiet der Cyclophanchemie^{21,56} und Arbeiten von Fagan und Pascal Jr.⁵⁷ gegenüber, die zeigen, daß sich Aromaten stark verbiegen bzw. verdrehen lassen. Zudem besteht ein großer Teil der Triebkraft der Dehydratisierungsreaktion in der energetisch besonders günstigen Freisetzung von Wasser. Es war deshalb nicht von vorne herein klar, welches der Argumente schwerer wiegt.

Die Rolle der Wassereliminierung läßt sich mit Hilfe des Mechanismus der Dehydratisierungsreaktion besser einordnen. Der Mechanismus ist zwar nicht gut untersucht, jedoch ist der in Abbildung 46 dargestellte Verlauf wahrscheinlich. Nach der einleitenden Protonierung des Sauerstoffs kommt es zur Öffnung der Brücke unter Bildung des Carbeniumions **61**, das durch Deprotonierung in das Cyclohexadienol **62** übergeht. Daran schließt sich eine normale säurekatalysierte Dehydratisierung zum Benzo[k]fluoranthren **63** an. Übertragen auf den Cyclus **59**, muß ein großer Teil der Planarisierung und damit des Spannungsaufbaus in denjenigen Schritten erfolgen, die den Umwandlungen **61** → **62** → **63** entsprechen.

Dieser Mechanismus wird durch die Isolierung von **62** in 9 %iger Ausbeute aus einem Dehydratisierungsexperiment bei 0 °C an einem 1:1 Gemisch der Diastereomeren **58** gestützt. Dünnschichtchromatographisch konnte die Bildung und der Abbau von **62** auch für andere Ansätze* beobachtet werden, so daß die Einordnung als Zwischenstufe der Dehydratisierung gerechtfertigt erscheint.

* Modellreaktionen an **58** zur Optimierung der Dehydratisierung von **57** und **59**, die hier nicht näher beschrieben werden, da sie auf Grund ihres zu glatten Verlaufs keinen Einfluß auf die Wahl der Reaktionsbedingungen für die Umsetzungen von **57** und **59** hatten. So reagiert **58** bei $T > 60$ °C quantitativ zu **63** ($t < 2$ h)

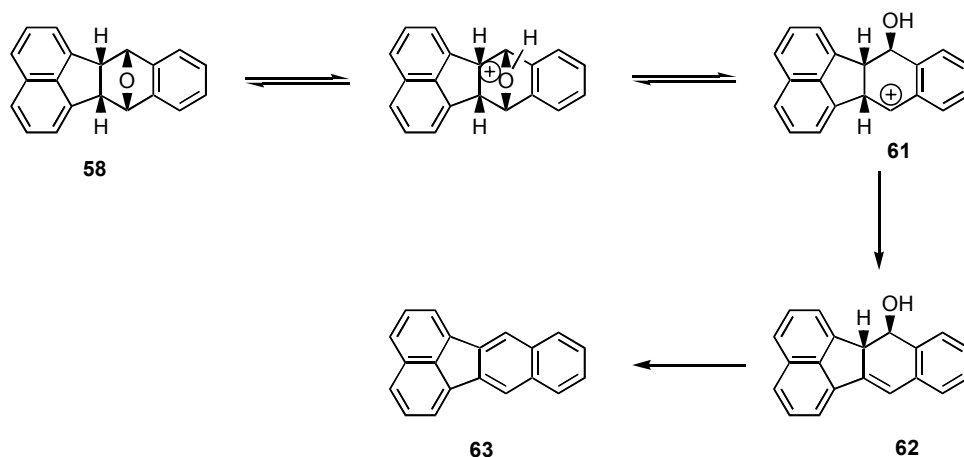


Abb. 46: Postulierter Mechanismus der säurekatalysierten Dehydratisierung von **58** über das Cyclohexadienol **62**

Charakterisiert werden konnte **62** nur mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und EI-Massenspektrometrie (Abb. 47, Tab. 3), jedoch scheint die Identifizierung auch stereochemisch eindeutig. Sie stützt sich auf das Auftreten eines mit D_2O austauschbaren Protons, das die Zuordnung der Signale **C** und **D** ermöglicht, die ihrerseits eine Kopplungskonstante von 14.5 Hz zeigen. Diese spricht auf Grund der Karplus-Beziehung für einen Diederwinkel nahe 0° bzw. 180° . Die berechnete (AM1) Struktur von **62** zeigt einen Diederwinkel von 168° , während die des entsprechenden Isomers aus **58-*exo*** (nicht gezeigt) einen solchen von 51° aufweist. Die Daten der Massenspektrometrie liefern für **62** trotz größter Ionisationstemperatur den Molpeak als Basispeak, wobei der nächst intensivste Peak für das Molekülion nach Wasserabspaltung gefunden wird. Die beiden diastereomeren **58** zeigen dagegen das typische Fragmentierungsmuster einer *retro*-DA-Reaktion mit einem der Fragmentionen (hier formal Isobenzofuran) als Basispeak. Die chemische Verschiebung des olefinischen Protons von **62** (im Ausschnitt nicht gezeigt) liegt bei $\delta = 7.04$ ppm und ist damit fast ebenso groß wie die beim *trans*-Stilben (7.03 ppm) das eine Unterstruktur des im wesentlichen planaren **62** ist.

Fragment	$[\text{M}^+]$	$[\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}]$	$[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}]$	$[\text{C}_{12}\text{H}_8^+]$	$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}^+]$
Masse (m/z)	270	252	239	152	118
58-<i>endo</i> (80 °C)	77	26	25	38	100
58-<i>exo</i> (130°C)	18	3	4	12	100
62 (140°C)	100	74	43	10	46

Tab. 3: Relative Intensitäten der Fragmentionen aus der EI-Massenspektrometrie der Isomeren **58** und **62**

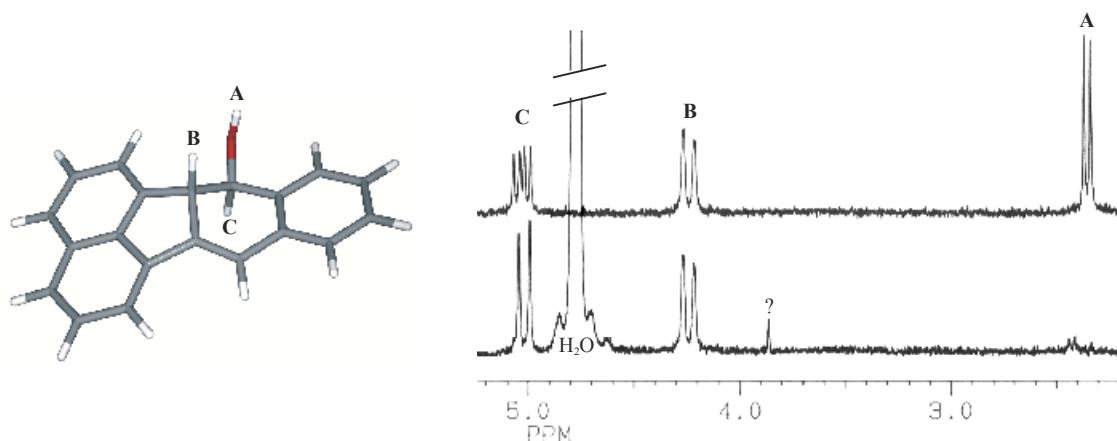


Abb. 47: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **62** vor (oben) und nach D_2O Zugabe (unten); AM1-berechnete Struktur mit Zuordnung der Signale

Für die Aromatisierung der *endo*-Oxanorborenen-Gruppen der Cyclen **57** und **59** hat dies die Konsequenz, daß ein großer Teil der Planarisierung, und damit des Spannungsaufbaus, beim Übergang von einem zu **61** analogen Carbeniumion zu einer Cyclohexadienolstruktur erfolgen muß - d. h. zu einem Zeitpunkt, zu dem eine wesentliche Triebkraft der Dehydratisierungsreaktion, die exotherme Abspaltung von Wasser, noch nicht wirken kann. Überdies muß die Planarisierung eines einzelnen Atoms gegen die Deformation des gesamten makrocyclischen Grundkörpers erfolgen. Dies schließt bei der Reaktion der ersten *endo*-Oxanorborenen-Gruppe auch eine Aufweitung der Bindungswinkel der sp^3 -hybridisierten Atome der gegenüberliegenden *endo*-Oxanorborenen-Gruppe ein. Insgesamt sollte damit die Aktivierungsenergie für den Übergang zur Cyclohexadienolstruktur (analog **62**) deutlich ansteigen. Schließlich sollte auch die Endothermie der Reaktion zur Hexadienolstruktur relativ zur Reaktion **58** \rightarrow **62** ansteigen, da durch die notwendigerweise gekrümmte Struktur im Makrocyclus der Beitrag der zusätzlichen Konjugation verringert wird. Die genannten Aspekte wirken also alle gegen die Aromatisierung. Es ist daher wahrscheinlich, daß für die Cyclen **57** und **59** eine **62** entsprechende Cyclohexadienolstruktur nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß durchlaufen wird, und es statt dessen auf der Stufe des Carbeniumions bzw. des protonierten Sauerstoffs zu Nebenreaktionen kommt.

Aus Anlaß dieser Überlegungen und auf Grund der relativ geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen an **57** (insgesamt 350 mg), wurde auf weitere Versuche mit anderen säurekatalysierten Dehydratisierungsmethoden verzichtet.

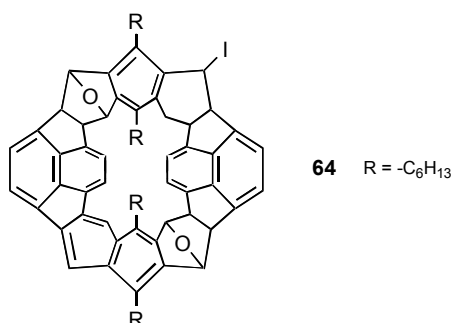
Als Alternative zur säurekatalysierten Dehydratisierung kamen typische Etherspaltungsreagenzien wie BBr_3 , Me_2BBr oder BF_3 in Betracht. Da diese aber zunächst unsymmetrische Halogenalkohole bilden, war bei Anwendung auf **57** mit einem Isomerengemisch zu rechnen, das in Anbetracht der geringen Substanzmengen nur schwer zu charakterisieren sein sollte. Zudem wären zwei Folgereaktionen zur Eliminierung von Wasser und Halogenwasserstoff erforderlich gewesen.

Die Wahl fiel schließlich auf Trimethylsilyliodid (TMSI), das wenn nicht zum Cyclus **60** doch zu einem symmetrischen, leichter charakterisierbaren Produkt führen sollte. Dies hat sich jedoch nur teilweise bewahrheitet.

Cyclus **57** (20 mg) wurde im NMR-Rohr bei Raumtemperatur mit einem 10-fachen Überschuß an TMSI versetzt und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt (Abb. 48).

Wie den ^1H -NMR-Spektren zu entnehmen ist, wird **57** in einer schnellen, sehr glatten Reaktion vollständig umgesetzt, was auch aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Probe nach 20 min. hervorgeht. Trotz dieser unerwartet glatten Reaktion gelang es nicht, das Reaktionsprodukt zu isolieren. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Waschen des Rückstands mit Hexan, konnten nur ein Abbauprodukt, dessen Spektrum in Abb. 48e wiedergegeben ist, isoliert werden. Massenspektrometrische Untersuchungen (EI, FAB) lieferten ebenfalls keinen näheren Aufschluß über die Konstitution. Insbesondere fanden sich keine klaren Hinweise auf iodhaltige Verbindungen.

Im FABMS-Spektrum konnte als einziges Signal eines iodhaltigen Derivats von **57** das bei m/z 1099 mit einer relativen Intensität von 0.2 % beobachtet werden. Dies entspricht formal der Masse der Struktur **64** in protonierter Form, läßt sich aber nicht mit den NMR-Spektren (Abb. 48) in Einklang bringen.



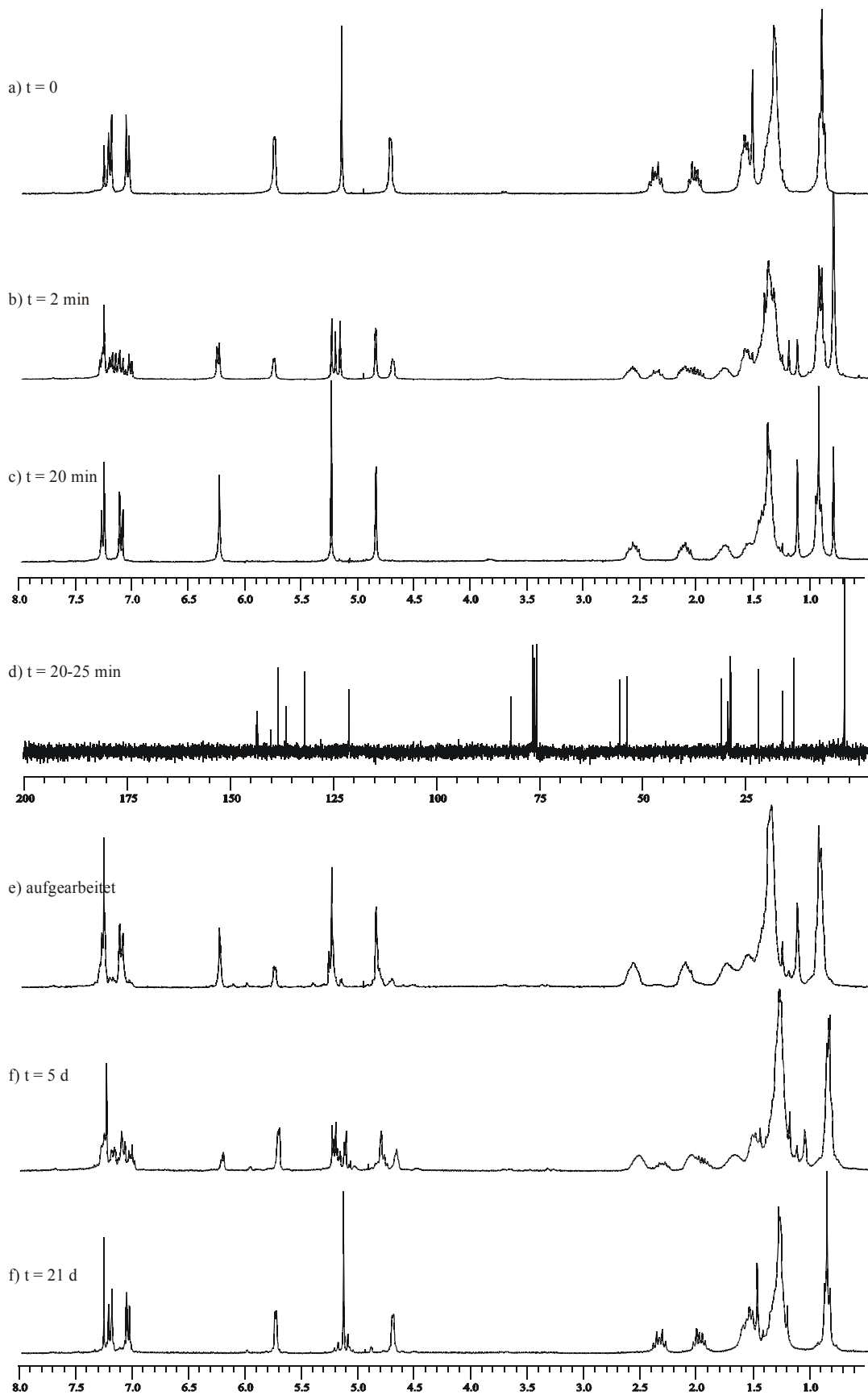


Abb. 48: a)-c) ^1H -NMR-Spektren (270 Mhz, CDCl_3) der Umsetzung von **54** mit TMSI bei RT; d) ^{13}C -NMR-Spektrum zu c); e) isoliertes Produkt nach Abtrennung des Lsgm. und Ausschütteln mit Hexan; f), g) die selbe Probe wie e) (Lagerung in Lösung); Skalen in ppm

Neben dem glatten Verlauf der Reaktion von **54** mit TMSI liefern die NMR-Spektren ein weiteres ungewöhnliches und unerwartetes Resultat. Während die Sauerstoffbrücken der *endo*-konfigurierten Oxanorboren-Gruppen offenbar glatt mit TMSI reagieren und wahrscheinlich durch Iod substituiert werden, nehmen die *exo*-konfigurierten Oxanorboren-Verknüpfungen scheinbar nicht an der Reaktion teil. Einerseits ändert sich die chemische Verschiebung der Protonen der Sauerstoffbrücke der *exo*-Oxanorboren-Gruppe nur wenig, andererseits zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum mit dem Signal bei $\delta = 82.7$ ppm eine chemische Verschiebung, die typisch für die Kohlenstoffatome der Sauerstoffbrücke der *exo*-Oxanorboren-Gruppen ist. Während diese selektive Reaktion der *endo*-Oxanorboren-Gruppen nicht stichhaltig interpretiert werden kann, deutet sich beim isolierten Produkt (Abb. 48e) die Rückreaktion zum Edukt **57** an, die nach dreiwöchiger Lagerung der Probe in Lösung weitgehend abgeschlossen ist. Auch hierfür kann die zur Eliminierung von HI erforderliche Planarisierung verantwortlich gemacht werden, die offenbar weniger günstig ist als die Rückbildung der Sauerstoffbrücke durch Reaktion mit Wasser.

Die Resultate der NMR-Spektroskopie ergeben das in Abbildung 49 dargestellte Bild der Reaktion von **57** zum Tetraiodid **63**, das unter Einfluß von Feuchtigkeit größtenteils wieder zum Cyclus **54** zurück reagiert.

Da keine ausreichenden Substanzmengen an **57** mehr zu Verfügung standen, konnten weiter Untersuchungen zu diesen Phänomen nicht durchgeführt werden. Die Verifizierung der Interpretationen und die endgültige Strukturaufklärung dieser Verbindungen muß daher zukünftigen Arbeiten vorbehalten bleiben.

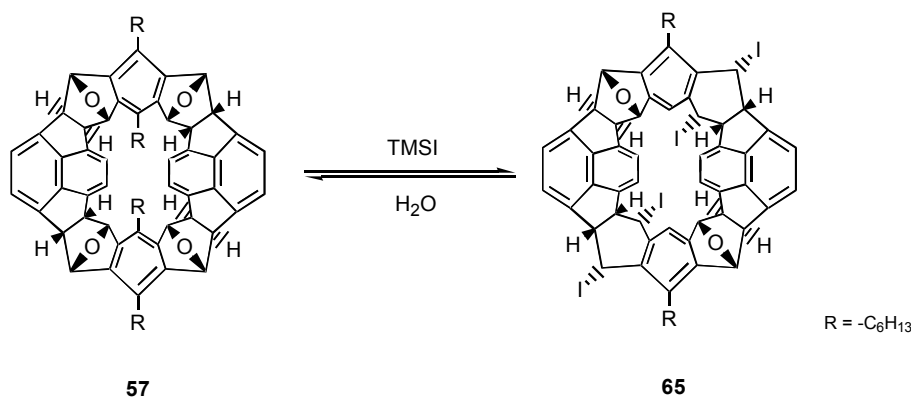


Abb. 49: Vermutliche Reaktion von **57** mit TMSI zum Tetraiodid **63**. Die inneren Seitenketten von **65** sind aus Platzgründen nicht eingezeichnet.