

Modellverbindungen für Elektronentransfer in räumlich geordneten Systemen: Chirale und achirale Triptycenzulenquinone**

Jörg Daub*, Lothar Jakob, Josef Salbeck und Yoshio Okamoto

Abstract: Stable bitriptyceneazulene quinones have been prepared by Lewis acid induced coupling of triptyceneazulene quinones. Resolution of the enantiomers succeeded by high performance liquid chromatography (HPLC) on phenylcarbamates of cellulose. Some chiroptical properties of the enantiomers are reported. Electron transfer properties have been investigated by cyclovoltammetry.

11,11'-Binaphth[2,3-*a*]azulen-5,5', 12, 12'-tetron **1**, ein Bischinon mit Azulenteilstruktur, ist nach UV/VIS-Spektren um die zentrale C(11)–C(11')-Bindung verdreht^[1]. Die chemische Labilität von **1** verhinderte Versuche zur Racemattrennung und Untersuchungen des Elektronentransfer(ET)-Verhaltens mit Cyclovoltammetrie. Durch welche Strukturmodifikation können stabilere Biacenazulentetrone erhalten werden? Wie wir im folgenden berichten, lässt sich durch Einbau von Triptyceneitstrukturen^[2] die chemische Stabilität dieser Verbindungen merklich steigern; sowohl eine Trennung von Enantiomeren als auch elektrochemische Untersuchungen werden somit möglich.

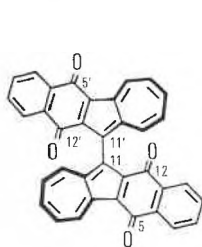
Die Bischinone **2** wurden durch (Lewis-)säureinduzierte C–C-Verknüpfung (Umsetzung von **3** mit äquimolaren Mengen

Bortribromid in Dichlormethan bei –78 °C und schliesslich Zugabe von Methanol) aus den Triptycenzulenderivaten **3** in sehr guten Ausbeuten erhalten. Die Chinone **3a** und **3b** wiederum wurden durch [8 + 2]-Cycloaddition von 8-Methoxyheptafulven^[3] und den entsprechenden Triptycenzulenchinonen mit 31% bzw. 33% Ausbeute hergestellt. Für die C–C-Verknüpfung der Azulenochinone am Fünfringkohlenstoff-

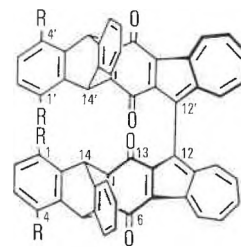
atom ist der Triptycenteil eine notwendige Voraussetzung. Beispielsweise konnte das Naphthazulenderivat **4** auf diese Weise nicht in **1** umgewandelt werden. Wahrscheinlich tragen zur Stabilisierung des intermediär gebildeten Komplexes aus Chinon und Lewis-Säure nichtbindende Wechselwirkungen in **3** bei. Auch wurde gefunden, dass das verwendete Hilfsreagens für die Bildung von **2a** aus **3a** von entscheidender Bedeutung ist, wie folgende Ausbeuteangaben zeigen (die Ausbeuten von **2a** stehen jeweils in Klammern): BBr₃ (95%), BBr₂(OMe) (97%), BBr(OMe)₂ (93%), B(OEt)₃ (0%). Bei der Umsetzung von **3a** mit BBr₃/MeOH unter den oben genannten Bedingungen und unter striktem Sauerstoffausschluss konnte nach weiterer Reaktion mit NaOH/Methyliodid eine Verbindung mit dem Molekülpeak *m/z* 796 erhalten werden, der die Struktur **5b** zugeordnet wird. Demnach entsteht **2a** über **5a** als Zwischenstufe (vgl. Reaktion (1)).

Die Umsetzung von **3b** mit Bortribromid in Dichlormethan unter Zugabe von Methanol bei –78 °C ergibt **2b** als Gemisch von zwei Diastereomeren (*meso*- und *d,l*-Form im Verhältnis 60:40, bestimmt mittels HPLC und ¹H-NMR).

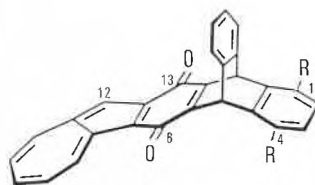
Trotz der Schwerlöslichkeit der Verbindungen **2** und **3** gelang es durch HPLC an



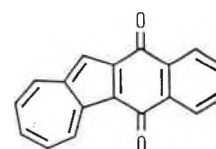
1



2a: R = H
2b: R = OCH₃
(nur *meso*-Form gezeichnet)



3a: R = H
3b: R = OCH₃

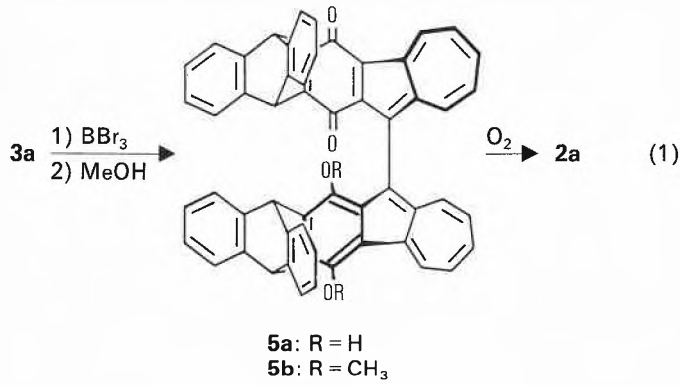


4

* Korrespondenz: Prof. Dr. J. Daub
Institut für Organische Chemie
Universität Regensburg
Universitätsstrasse 31, Postfach, D-8400 Regensburg
(Bundesrepublik Deutschland)

Prof. Dr. Y. Okamoto
Chemistry Department,
Faculty of Engineering Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Stiftung Volkswagenwerk (VW-Projekt I/60 898) und von der BASF AG unterstützt. Wir danken Herrn M. Kawashima für Hilfe bei der chromatographischen Racemattrennung.

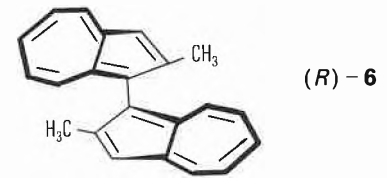


Cellulose-tris(*p*-chlorphenyl)carbamate^[4,8] (Eluens Hexan : Trichlormethan : 2-Propanol = 70:20:10), sowohl **2a** als auch **3b** in die Enantiomere aufzutrennen. Fig. 1 zeigt das Chromatogramm und die CD-Spektren von (+)- und (-)-**2a**. Unter den angewendeten Trennbedingungen wird das Enantiomer mit dem positiven Drehwert (α_{435}) vor dem Enantiomer mit negativem Drehwert eluiert. Die erste

Fraktion zeigt bei der langwelligen Absorptionsbande [$\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3) = 490 \text{ nm}$] einen negativen Circulardichroismus. Dem diesem Circulardichroismus entsprechenden Enantiomer von 2,2'-Dimethyl-1,1'-biaculen **6** wurde die (*R*)-Konfiguration zugeordnet^[5].

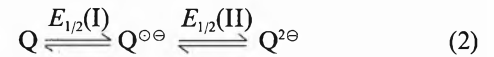
Die Enantiomere von **3b** konnten durch Chromatographie unter Basislinientrennung isoliert werden. Im Gegensatz zu **2a**

hat die erste Fraktion einen negativen Drehwert (α_{435}). Im langwelligen Bereich (410–500 nm) wird ein positiver Circulardichroismus beobachtet.



Aus den Halbstufenpotentialen der Cyclovoltammogramme (Tabelle 1) sind einige bemerkenswerte Details über den Zusammenhang von Struktur und Elektronentransfer-Verhalten zu erkennen:

1) Im Gegensatz zu **4** verhält sich das Triptycenderivat **3a** so, wie es für Benzochinone typisch ist:



d.h. die Bildung von $Q^{\ominus\ominus}$ geht nicht mit zusätzlicher Bindungsknüpfung oder Assoziation einher^[3b,6]. Ein Cyclovoltammogramm wie für **3a** wurde bisher stets bei sterisch gehinderten Acenazulenchinonen gefunden.

Tabelle 1. Einige Halbstufenpotentiale der Verbindungen **2a**, **3a**, **4**, **7**, **8** und **9** [a, b].

	$E_{1/2(I)}$	$E_{1/2(II)}$	$\Delta E_{1/2}[c]$
7	-1070	-1835	765
8	-840	-1760 (irrev.)	
4	-1150	-1775	625
3a	-1020	-1650	630
2a*	-1015	-1195	180
9	-1335	-1515	180

[a] Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ (in mV, gegen Ferrocen als innerer Standard). [b] $\approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ in $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ 0.1M (*DMF/TBAP 0.1M) an Pt-Elektrode; DMF = Dimethylformamid, TBAP = Tetra-*n*-butylammonium-perchlorat. [c] $E_{1/2(I)} - E_{1/2(II)}$, in mV.

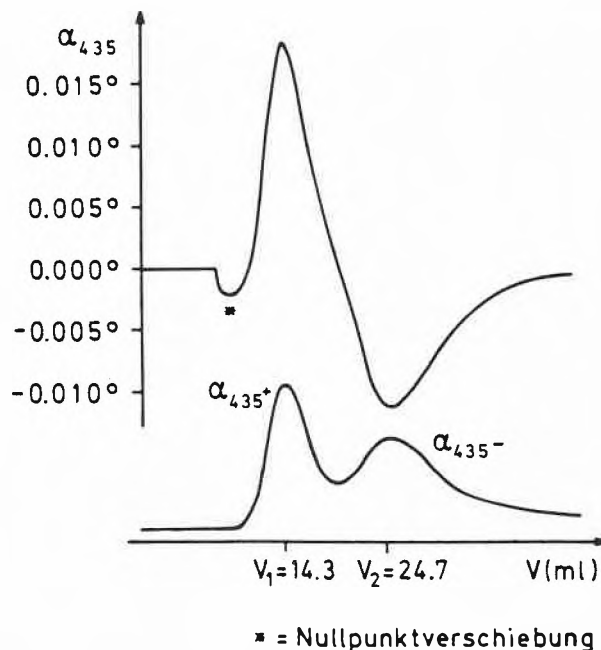
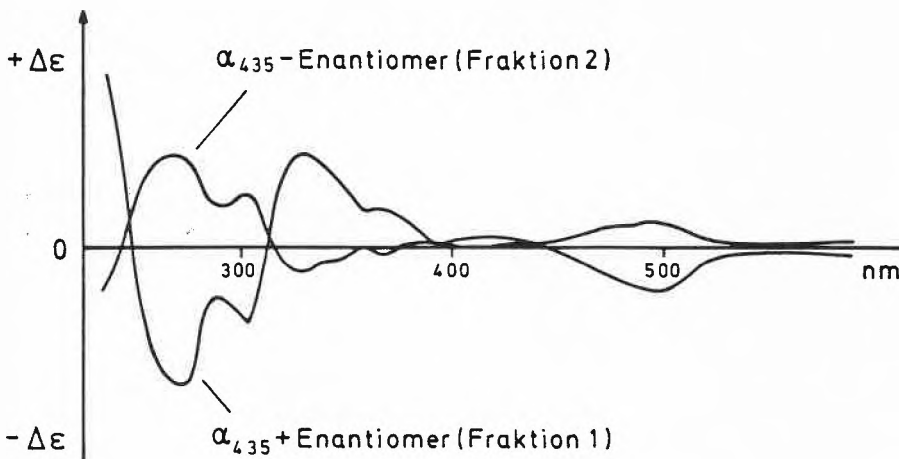
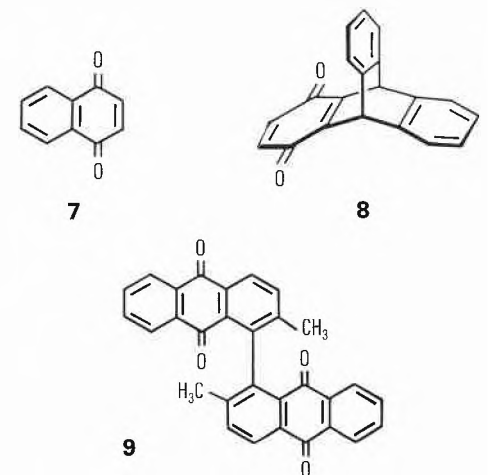


Fig. 1. HPL-Chromatogramm und CD-Spektren von (+)- und (-)-**2a**.



2) Die Verbindungen mit Triptyceneilstrukturen sind leichter zu den Semichinonen ($Q^{\ominus\ominus}$) reduzierbar (vgl. **7** mit **8** und **4** mit **3a**). Dies kann auf die Stabilisierung des Radikalanions durch den Triptyceneil zurückgeführt werden.

3) Die Differenzen der Halbstufenpotentiale $\Delta E_{1/2}$ zwischen $E_{1/2(I)}$ und $E_{1/2(II)}$ bei den axial-dissymmetrischen Verbindungen **2a** und **9** sind deutlich kleiner als