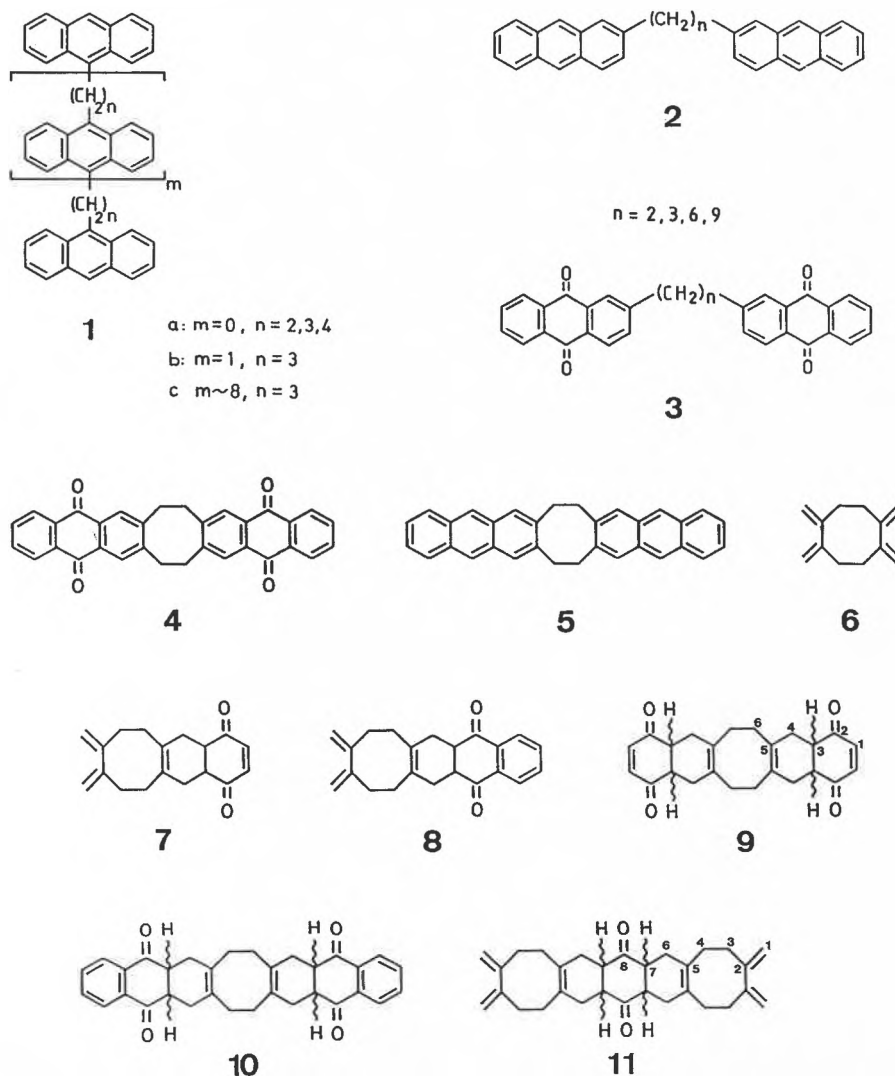


# Anthracen- und Anthrachinon-Oligomere mit *ortho*-Cyclophanverknüpfung durch wiederholte Diels-Alder-Reaktion von 1,2,5,6-Tetra-*exo*-methylencyclooctan\*\*

Manfred Wagner, Werner Wohlfarth und Klaus Müllen\*

**Abstract:** The design of efficient organic electron acceptors requires oligomeric and polymeric hydrocarbons in which separate redox-active units are connected in a sterically variable fashion. A broad series of suitable model compounds are synthesized via Diels-Alder reaction of the «bis-diene» 1,2,5,6-tetra-*exo*-methylene-cyclooctane and the «bis-dienophile» *p*-benzoquinone (or the «mono-dienophile» 1,4-naphthoquinone). The method provides *ortho*-cyclophane systems with anthracene or anthraquinone units. Repetitive Diels-Alder reactions lead to structurally related oligomers and polymers.

Durch Redox-Untersuchungen an den Anthracen- und Anthrachinon-Verbindungen 1–3 konnten wir zeigen<sup>[1–3]</sup>, dass diese Systeme effiziente Ladungsacceptoren sind und dass sich die Geschwindigkeit intramolekularer Elektronenhüpfprozesse durch den Abstand sowie die relative räumliche Anordnung der Elektrophoren steuern lässt. Der Übergang von 2 und 3 zu den strukturverwandten, bisher jedoch unbekanntem *ortho*-Cyclophanen 4 und 5 lag nahe, denn in 4 und 5 ist die Beweglichkeit der Brückengruppen eingeschränkt und die für den Elektronenaustausch relevante Konformation definiert<sup>[4]</sup>. Angesichts der extremen Redoxaktivität der sich von 1a ableitenden oligomeren Anthrylenketten 1b und 1c<sup>[5,6]</sup> schien es zudem erstrebenswert, den «Dimeren» 4 und 5 höhermolekulare Analoga mit mehr als zwei redoxaktiven  $\pi$ -Einheiten an die Seite zu stellen. Unsere Synthese der Titelverbindungen basiert auf der Überlegung, dass die Diels-Alder-Addition des «doppelten» Diens 1,2,5,6-Tetra-*exo*-methylencyclooctan (6) mit Dienophilen zu *ortho*-Cyclophanen und die Wiederholung dieser Reaktion bei Einsatz bifunktioneller Dienophile zu Polymeren führen sollten<sup>[7,8]</sup>.



\* Korrespondenz: Prof. Dr. K. Müllen  
Institut für Organische Chemie  
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz  
Postfach 3980, D-6500 Mainz 1  
(Bundesrepublik Deutschland)

\*\* Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert.

Die Diels-Alder-Reaktion von 6<sup>[9]</sup> mit Benzochinon bzw. Naphthochinon (jeweils 0.75 Moläquivalente) liefert unter milden Bedingungen ( $\text{CCl}_4$ , Raumtemperatur) die 1:1-Addukte 7 (85%) und 8 (75%). Die analogen 1:2(Bis-Chinon)-Addukte können ausgehend von 7 und 8 oder unmittelbar aus 6 gewonnen werden: der Penta-cyclus 9 bildet sich bei der Umsetzung von 7 mit Benzochinon (1.5 Moläquivalente, in Toluol, 80°C). Die Trennung der beiden möglichen Diastereomere mit *syn*- und *anti*-Konfiguration (Ausbeute 60%, Diastereomerenverhältnis 1:3) gelingt mittels fraktionierender Kristallisation. Ein Beispiel für die Bisadduktbildung ausgehend von 6 ist dessen Umsetzung mit Naphthochinon (2.5 Moläquivalente, in Toluol, Rückfluss) unter Entstehung des zu 9 analogen Heptacyclus 10 (70%)<sup>[10]</sup>.

Das Primäraddukt 7 hat nicht nur Dien-, sondern auch Dienophilcharakter. Deshalb entsteht bei der Reaktion von 7 mit 6 (1.5 Moläquivalente, in Toluol, 80°C), in allerdings geringerer Reinausbeute, das «alternative» Bisaddukt 11 mit zwei terminalen Dieneinheiten (20%, farbloses Öl, nach Chromatographie an Kieselgel). Bezeichnenderweise werden dabei als Nebenprodukte bereits Oligomere des Typs 12<sup>[11]</sup> gebildet. So konnte aus dem Rohprodukt durch fraktionierende Fällung das massen-

spektroskopisch nachgewiesene nonacyclische Bisdien **12** ( $n = 2$ ) erhalten werden.

Nach diesen Befunden liegt es nahe, **7** als Synthone für die Herstellung linear verknüpfter *polychinoider* Systeme zu verwenden. Zu diesem Zweck erweist sich aber eine «Aktivierung» von **7** als vorteilhaft. Bei der Behandlung von **7** mit Kieselgel (*n*-Hexan, Essigester, Raumtemperatur) bildet sich in 90% Ausbeute das tautomere Hydrochinon **13**, das durch Oxidation mit Eisen(III)chlorid (EtOH, H<sub>2</sub>O, Raumtemperatur) nahezu quantitativ in das «Chinondien» **14** umgewandelt wird.

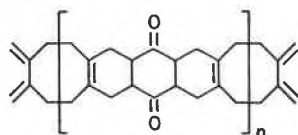
Bei der Diels-Alder-Reaktion von **14** mit **6** erhält man unter milden Bedingungen (CCl<sub>4</sub>, Raumtemperatur) das Bis-Dien **15** in 70% Ausbeute – ein Befund, der die gesteigerte Reaktivität der En-Komponente des Chinons **14** gegenüber der des Endions **7** dokumentiert. **14** reagiert bereits bei Raumtemperatur (CCl<sub>4</sub>, 2 Tage) zu einem Gemisch von löslichen Oligomeren. Das Produkt zeigt stark verbreiterte <sup>13</sup>C-NMR-Signale ( $\delta_C$  29–34, 46–48, 126–129, 141–143, 147–150 und 199–200), deren Lagen sich befriedigend mit den Resonanzen der niedermolekularen Referenzverbindungen **14** und **15** korrelieren lassen und somit für eine Oligomerenstruktur des Typs **16** sprechen<sup>[10]</sup>. Eine Bestätigung der Struktur **16** liefert das Massenspektrum (Plasmadesorption, CHCl<sub>3</sub>-Lösung, Nitrocellulose) eines aus **14** (Toluol, Rückfluss, 2 Tage) erhaltenen Oligomerengemischs, wobei zudem die Existenz von Oligomeren bis (mindestens) zum Decamer ( $n = 9$ ) nachgewiesen wird.

Führt man die Oligomerisation von **14** in Gegenwart von Ethylaluminiumsesquichlorid als Katalysator (Toluol, Rückfluss) durch, so wird ein im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion erhöhter Umsatz ( $\approx 90\%$ ) bei gleichzeitiger Zunahme des mittleren Molekulargewichts beobachtet. Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung für den CHCl<sub>3</sub>-löslichen Produktanteil (50%) mittels Gelpermeationschromatographie (Säule-Merck PS4, Polystyrol als Standard) lässt auf ein Maximum im Bereich des Heptamers schließen, jedoch werden auch Fraktionen mit einem Polymerisationsgrad von 35–40 eluiert.

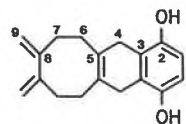
Das Oligomerenwachstum kann jeweils an der terminalen Dien- oder Dienophil-(Chinon)-Einheit gestoppt werden. So liefert die Umsetzung des «Bisdien» **11** mit Naphthochinon (Toluol, 100°C) die undecacyclische Verbindung **17** (15%), die als Vorläufer für ein aus drei linear anellierten Einheiten bestehendes  $\pi$ -System dient.

Für die präparative Nutzung der repetitiven Diels-Alder-Reaktionen von **6** unter Bildung der linear verknüpften Oligomere sind einige Weiterreaktionen richtungweisend, die am Beispiel der Primäraddukte geschildert seien:

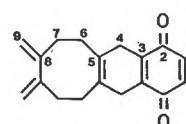
– Die intakten redoxaktiven Naphtho- oder Anthrachinon-Strukturen können nach erfolgter Cycloaddition durch Dehydrierung hergestellt werden<sup>[10]</sup>. So



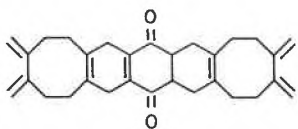
12



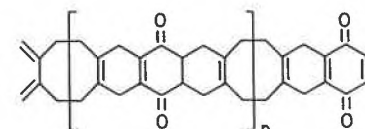
13



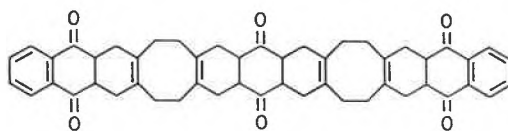
14



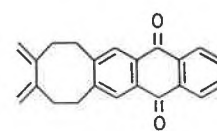
15



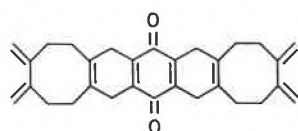
16



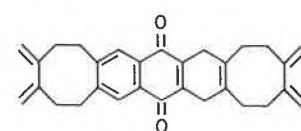
17



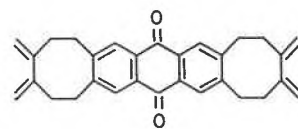
18



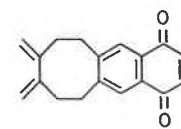
19



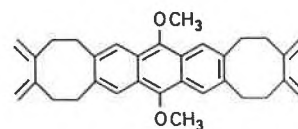
20



21



22



23

ist das Monoaddukt **8** mit Sauerstoff (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bas.; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemperatur) quantitativ zu **18** dehydrierbar. Die Behandlung von **15** mit O<sub>2</sub> (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH, Raumtemperatur) verläuft weniger einheitlich und führt in nur 70% Ausbeute zu dem benzochinoiden Produkt **19** [Nebenprodukte **20** (25%), **21** (5%)]. Das Bisaddukt **10** lässt sich mit O<sub>2</sub> zu dem einleitend erwähnten *ortho*-Phan **4** oxidieren<sup>[10]</sup>. Die Diels-Alder-Reaktionen werden in manchen Fällen von Redoxprozessen überlagert. Bei der Umsetzung von **13** mit Benzochinon werden neben dem 1,4-Hydrochinon die Dehydrierungsprodukte **14** und **22** gefunden.

– Ausser den chinoiden Produkten sind auch die strukturverwandten Kohlenwasserstoffe zugänglich; so gelingt die Reduktion von **4** zum [2.2]-2,3-Anthracenophan **5** durch Umsetzung mit Aluminiumtricyclohexanolat (180°C).

– Die 1,4-Diketonstrukturen der Diels-Alder-Addukte eignen sich für eine *O*-Alkylierung. Verbindung **15** liefert das

Dimethoxyanthracen-System **23** (1. CH<sub>3</sub>I, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Aceton, Raumtemperatur; 2. Chloranil, Aceton, Raumtemperatur) in 40% Ausbeute. Diese Reaktion ist bedeutsam zur Gewinnung löslicher Dehydrierungsprodukte ausgehend von **16**.

Strukturvariationen der neuen Systeme wie **16** und **17** sind möglich, wenn man für die Diels-Alder-Reaktion mit **6** statt Benzochinon andere bifunktionelle Dienophile verwendet, und der vorliegende Strukturtyp mit separaten, d. h. nicht konjugierten Redoxgruppen verheisst bei Dehydrierung der Achtring-Untereinheiten die Entstehung ausgedehnter  $\pi$ -Systeme.

Eingegangen am 1. August 1988 [FC 147]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] W. Huber, H. Unterberg, K. Müllen, *Angew. Chem.* 95 (1983) 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 242.

[2] J. Fiedler, W. Huber, K. Müllen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 443.

- [3] B. Becker, Diplomarbeit, Universität Mainz (1985).
- [4] V. N. Kopfanenkov, *Zh. Org. Khim.* 13(6) (1977) 1341.
- [5] D. Bender, K. Müllen, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 9 (1988), im Druck.
- [6] D. Bender, H. Unterberg, K. Müllen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 444; D. Bender, H. Herbst, P. Schade, K. Müllen, *Chem. Ber.* 121 (1988), im Druck.
- [7] P. W. Kenny, L. L. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1988) 84.
- [8] 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] Y. Gaoni, S. Sadeh, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 870. Durch Optimierung des beschriebenen Verfahrens kann 6 leicht in Gramm-Mengen erhalten werden.
- [10] *Spektroskopische Daten einiger neuer Verbindungen:*  
**9** (*syn*):  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta_{\text{C}}$  200 (C-2), 139.2 (C-1), 126.8 (C-5), 46.8 (C-3), 32.1 (C-4), 30.1 (C-6);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta_{\text{H}}$  6.60 (4H, s), 3.03 (4H, t), 2.68–2.36 (8H, aliph. äq., m), 2.09–1.74 (8H, aliph. ax., m); MS (70 eV)  $m/z$  376 ( $\text{M}^+$ , 100%), 348 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ).  
**9** (*anti*):  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz): Spektrum identisch mit dem des *syn*-Isomers;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta_{\text{H}}$  6.63 (4H, s), 3.13 (4H, t), 2.42–1.97 (16H, m); MS (70 eV)  $m/z$  376 ( $\text{M}^+$ , 100%), 348 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ).  
**10**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta_{\text{H}}$  8.04 (4H, arom., m), 7.73 (4H, arom., m), 3.30 (4H, t), 2.6–1.98 (16H, m); MS (70 eV)  $m/z$  476 ( $\text{M}^+$ , 100%).  
**11**:  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta_{\text{C}}$  209.9 (C-8), 151.7 (C-2), 128.7 (C-5), 110.8 (C-1), 44.3 (C-7), 38.1 (C-3), 32.0 (C-6), 28.4 (C-4);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta_{\text{H}}$  4.70 (4H, =CHH *endo*, d), 4.55 (4H, =CHH *exo*, d), 2.86 (4H, t), 2.46–1.99 (24H, m); MS (70 eV)  $m/z$  428 ( $\text{M}^+$ ), 400 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ).  
**13**:  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 50 MHz)  $\delta_{\text{C}}$  153.7 (C-8), 148.1 (C-2), 128.8 (C-5), 124.0 (C-3), 112.7 (C-1), 111.1 (C-9), 39.4 (C-7), 32.8 (C-4), 30.3 (C-6);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta_{\text{H}}$  6.5 (2H, arom., s), 4.77 (2H, =CHH *endo*, d), 4.62 (2H, =CHH *exo*, d), 4.41 (2H, –OH, s), 3.2 (4H, s), 2.33 (8H, m); MS (70 eV)  $m/z$  268 ( $\text{M}^+$ , 100%); *m.p.* 158–160 °C.  
**14**:  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta_{\text{C}}$  187.0 (C-2), 151.7 (C-8), 139.6 (C-3), 136.2 (C-1), 127.0 (C-5), 111.0 (C-9), 38.0 (C-4), 31.3 (C-7), 28.6 (C-6);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta_{\text{H}}$  6.72 (2 H, s), 4.78 (2H, =CHH *endo*, d), 4.65 (2H, =CHH *exo*, d), 3.03 (4H, s), 2.4–2.2 (8H, m).  
**15**:  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta_{\text{C}}$  199.4, 151.8, 151.7, 142.4, 128.6, 127.2, 110.9, 110.8, 46.6, 38.2, 32.0, 31.3, 29.4, 28.9;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta_{\text{H}}$  4.74 (4H, =CHH *endo*, d), 4.59 (4H, =CHH *exo*, d), 3.09 (2H, t), 2.93 (4H, s), 2.5–1.9 (20H, m); MS (70 eV)  $m/z$  426 ( $\text{M}^+$ ), 398 ( $\text{M}^+ - 2\text{CH}_2$ ); *m.p.* 139–41 °C.
- [11] C. G. Overberger, J. A. Moore, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* 7 (1970/71) 113.