

transition metal is involved in the ring opening step. We furthermore added tertiary amines to our reaction mixture to avoid acid catalyzed ring opening. With these results a transition metal catalyzed ring opening of the epoxide is strongly suggested.

Received: October 3, 1985 [FC 44]

[1] a) H. Gasser, F. Stolp, DOS 1179922 (1964); *Chem. Abstr.* 62 (1965) 1572g; b) M. Suzuki, Y. Oda, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1623; c) K. C. Brinkmann, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1980) 1260; d) M. Tanaka, M. Koyanagi, T. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3875.  
 [2] A. Schoenberg, I. Bartoletti, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3318.  
 [3] A. Schoenberg, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3327.

[4] M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* 20 (1979) 2601.  
 [5] M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 637.  
 [6] T. Kobayashi, M. Tanaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1981) 333.  
 [7] Besides these two complexes we tried  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$ , and  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  as catalysts (DBA = dibenzylidene acetone); all were less efficient and product formation could hardly be seen.

# Modellverbindungen für Elektronentransfer in räumlich geordneten Systemen: Chirale und achirale Triptycenzazulenquinone\*\*

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'-Elektron **1**, ein Bischinon mit Azulenteilstruktur, ist nach UV/VIS-Spektren um die zentrale C(11)-C(11')-Bindung verdrillt<sup>[1]</sup>. Die chemische Labilität von **1** veränderte Versuche zur Racemattrennung und Untersuchungen des Elektronentransfer(ET)-Verhaltens mit Cyclovoltammetrie. Durch welche Strukturmodifikation können stabilere Biacenazulentetronen erhalten werden? Wie wir im folgenden berichten, lässt sich durch Einbau von Triptyceneilstrukturen<sup>[2]</sup> die chemische Stabilität dieser Verbindungen merklich steigern; sowohl eine Trennung von Enantiomeren als auch elektrochemische Untersuchungen werden somit möglich.

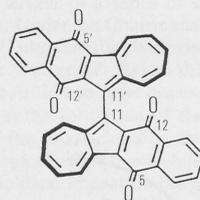
Die Bischinone **2** wurden durch (Lewis-) Säureinduzierte C-C-Verknüpfung (Umsetzung von **3** mit äquimolaren Mengen

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

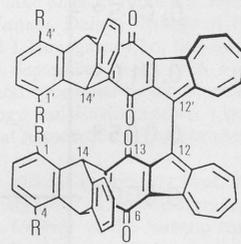
atom ist der Triptycenteil eine notwendige Voraussetzung. Beispielsweise konnte das Naphthazulenderivat **4** auf diese Weise nicht in **1** umgewandelt werden. Wahrscheinlich tragen zur Stabilisierung des intermediär gebildeten Komplexes aus Chinon und Lewis-Säure nichtbindende Wechselwirkungen in **3** bei. Auch wurde gefunden, dass das verwendete Hilfsreagens für die Bildung von **2a** aus **3a** von entscheidender Bedeutung ist, wie folgende Ausbeutangaben zeigen (die Ausbeuten von **2a** stehen jeweils in Klammern):  $\text{BBr}_3$  (95%),  $\text{BBr}_2(\text{OMe})$  (97%),  $\text{BBr}(\text{OMe})_2$  (93%),  $\text{B}(\text{OEt})_3$  (0%). Bei der Umsetzung von **3a** mit  $\text{BBr}_3/\text{MeOH}$  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 <sup>1</sup>H-NMR).

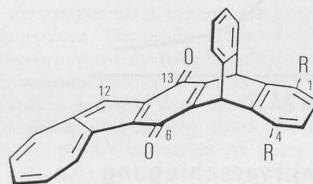
Trotz der Schwerlöslichkeit der Verbindungen **2** und **3** gelang es durch HPLC an



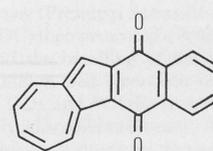
**1**



**2a:** R = H  
**2b:** R = OCH<sub>3</sub>  
 (nur *meso*-Form gezeichnet)



**3a:** R = H  
**3b:** R = OCH<sub>3</sub>

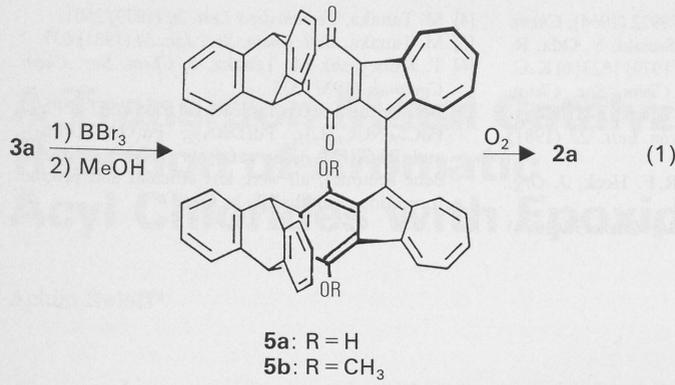


**4**

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.

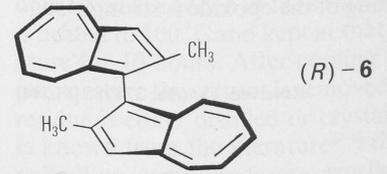


Cellulose-tris(*p*-chlorphenyl)carbamate<sup>[4,8]</sup> (Eluens Hexan : Trichlormethan : 2-Propanol = 70:20:10), sowohl **2a** als auch **3b** in die Enantiomere aufzutrennen. Fig. 1 zeigt das Chromatogramm und die CD-Spektren von (+)- und (-)-**2a**. Unter den angewendeten Trennbedingungen wird das Enantiomer mit dem positiven Drehwert ( $\alpha_{435}$ ) 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 Circular dichroismus. Dem diesem Circular dichroismus entsprechenden Enantiomer von 2,2'-Dimethyl-1,1'-biazulen **6** wurde die (*R*)-Konfiguration zugeordnet<sup>[5]</sup>.

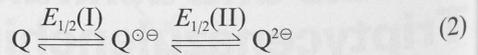
Die Enantiomere von **3b** konnten durch Chromatographie unter Basislinientrennung isoliert werden. Im Gegensatz zu **2a**

hat die erste Fraktion einen negativen Drehwert ( $\alpha_{435}$ ). Im langwelligen Bereich (410–500 nm) wird ein positiver Circular dichroismus 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:

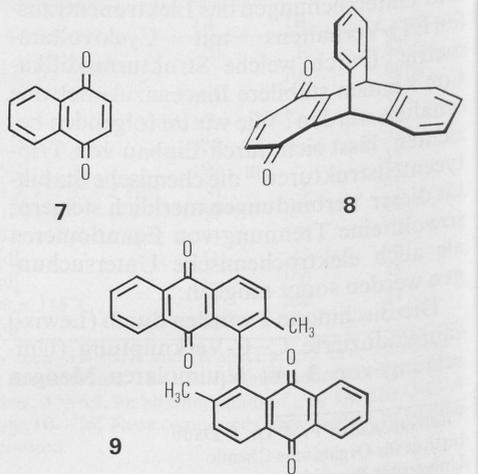
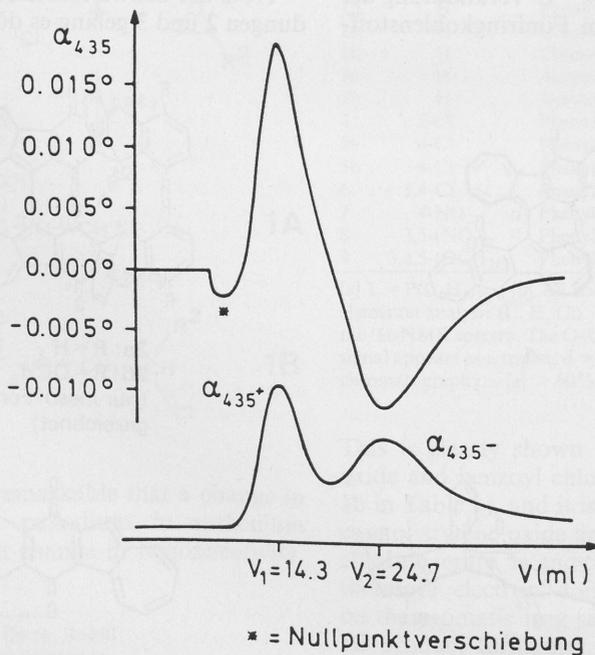
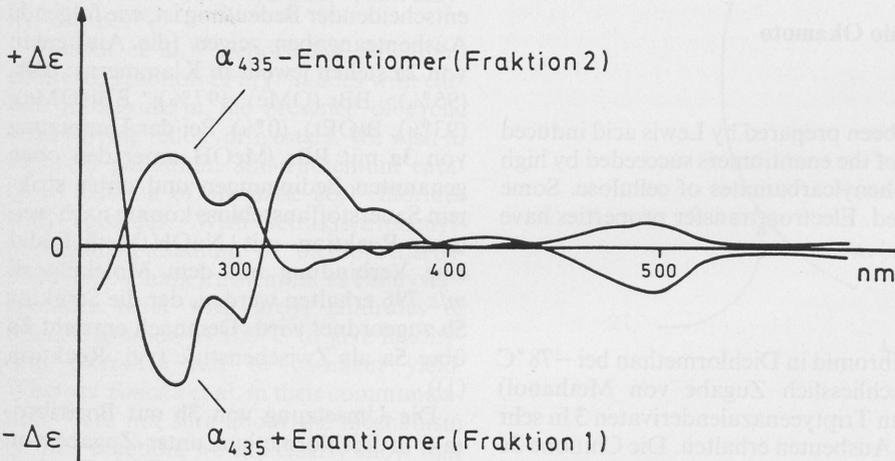


d.h. die Bildung von  $Q^{\ominus\ominus}$  geht nicht mit zusätzlicher Bindungsknüpfung oder Assoziation einher<sup>[3b,6]</sup>. Ein Cyclovoltammogramm wie für **3a** wurde bisher stets bei sterisch gehinderten Acenazulenchinonen gefunden.

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

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

[a] Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}$  (in mV, gegen Ferrocen als innerer Standard). [b]  $\approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$  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.

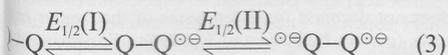


2) Die Verbindungen mit Triptycenteilstrukturen sind leichter zu den Semichinonen ( $Q^{\ominus\ominus}$ ) reduzierbar (vgl. **7** mit **8** und **4** mit **3a**). Dies kann auf die Stabilisierung des Radikalanions durch den Triptycenteil zurückgeführt werden.

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

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

ei **3a**, **4**, **7** und **8**. Dies deuten wir im Falle on **2a** und **9** mit einer bevorzugten Bildung von Diradikalen, d.h. jeweils Übertragung eines Elektrons auf einen Chinonstrukturteil<sup>[7]</sup>:



Eingegangen am 13. November 1985 [FC 46]

J. Bindl, G. Pilidis, J. Daub, *Angew. Chem.* 96 (1984) 294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 314.

Neuere Untersuchungen über Verbindungen mit Triptycen-Teilstrukturen: M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, W.A. Svec, E.B. Pewitt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1080; G.A. Russell, N.K. Suleman, H. Iwamura, O.W. Webster, *ibid.* 103 (1981) 1560; H. Iwamura, K. Makino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1978) 720.

a) J. Bindl, J. Daub, A. Hasenhündl, M. Meinert, K.M. Rapp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2408; b) J. Bindl, T. Burgemeister, J. Daub, *Liebigs Ann. Chem.* (1985) 1346.

Y. Okamoto, M. Kawashima, K. Hatada, unveröffentlicht; siehe auch *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5357.

A. Tajiri, M. Fukada, M. Hatano, T. Morita, K. Takase, *Angew. Chem.* 95 (1983) 911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 870; *Angew. Chem. Suppl.* (1983) 1283.

M. Baier, J. Daub, A. Hasenhündl, A. Merz, K.M. Rapp, *Angew. Chem.* 93 (1981) 196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 198.

Ausschnittsweise vorgetragen bei der 20. GDCh-Hauptversammlung in Heidelberg (1985): L. Jakob, J. Daub, *Abstr.*, p. 96.

Einige physikalische Eigenschaften: **2a**: *m.p.* > 440 °C, IR (KBr): 1635, 1610, 1590 cm<sup>-1</sup>; **2b**: *m.p.* > 440 °C, IR (KBr): 1640, 1620, 1600 cm<sup>-1</sup>; **3a**: *m.p.* 338 °C, IR (KBr): 1645, 1620, 1595 cm<sup>-1</sup>; **3b**: *m.p.* 342 °C, IR (KBr): 1640, 1625, 1600 cm<sup>-1</sup>.

Reports from Conferences:

## 5th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds – DIOXIN '85 in Bayreuth

Bei der Pressekonferenz am 19. September 1985 wurde im Resümee des Symposiums unter anderem hervorgehoben, dass in den letzten ein bis zwei Jahren durch Fortschritte der chemischen Analytik bestimmt werden konnte, aus welchen Quellen die Dioxine in den Menschen gelangen und welche Gehalte in menschlichen Körper anzutreffen sind: Die Dioxine stammen aus tierischem Fett in unserer Nahrung (Fisch, Fleisch und Milchprodukte), da einige Dioxine im Tier angereichert werden. Von den mehr als 100 in der Umwelt vorkommenden Dioxinen und Furanen treten im tierischen Fett allerdings nur 12 auf. Dabei handelt es sich aber um die giftigsten, nämlich ohne Ausnahme um 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (2,3,7,8-TCDD) und seine Derivate oder Homologen. Die toxikologische Beurteilung wird durch diese Beschränkung der Isomerenzahl erleichtert. Das Problem der ungenügenden Kenntnis der Toxizität anderer Isomere bleibt jedoch nach wie vor bestehen. So wurden die Möglichkeiten und Grenzen biochemischer Modellsysteme zur Voraussage der toxischen Wirkung noch nicht untersuchter Isomere und von Gemischen erörtert. Vorsicht bei der Anwendung sogenannter Äquivalenzfaktoren ist geboten. Die tägliche Aufnahme aller Dioxine liegt gegenwärtig weltweit im Bereich der als zulässig vorgeschlagenen 1–10 pg/kg Körpergewicht. Eine Gesundheitsgefährdung soll erst mit bedeutend (mehr als zwanzig Mal) höheren Werten erreicht werden. Die gegenwärtige Belastung entspricht aber gleichwohl nicht dem, was wir uns für körperfremde Stoffe wünschen. Es müssen darum mit Nachdruck Mittel und Wege zu einer Verminderung des Eintrags dieser unerwünschten Stoffe gesucht werden. Müllverbrennungsanlagen emittieren neben 2,3,7,8-TCDD weitere Komponenten der toxischen 2,3,7,8-Klasse der Dioxine und Furane. Im Regelfall ist der Anteil von 2,3,7,8-TCDD sogar von untergeordneter Bedeutung. Die Gehalte an 2,3,7,8-TCDD betragen 0.1–1 ng/m<sup>3</sup>. Es gibt Hinweise dafür, dass eine optimale Verbrennungstechnik die Emissionen drastisch reduzieren kann. Insgesamt sind die Dioxine und Furane nur Teil einer weiteren komplexen Emission von organischen Verbindungen. Es läuft ein Programm an, das Ursachen der Bildung und Möglichkeiten der Minderung der Emissionen aufzeigen soll.

Die allgemeine Belastung der Umwelt mit Dioxinen und Furanen (Sedimentanalyse, Strassenstaub) scheint neben der Quelle Müllverbrennung als weitere Quelle den Autoverkehr zu haben. Dioxine und Furane wurden im Innenbelag von Auspuffrohren gefunden, ein vergleichbares Muster zeigt sich im Strassenstaub. Das relative Ausmass beider Quellen kann noch nicht beurteilt werden.

### 1. Introduction

After the meetings in Italy, USA, Austria, and Canada, this was the largest of a series of scientifically successful symposia. Under the Chairmanship of Prof. Dr. Otto Hutzinger (Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie der Universität Bayreuth) about 500 participants from about 20 countries discussed the over 200 presentations on the formation of the title compounds, their fate, the bioavailability, the analytical chemistry, the biological effects, possibilities for destruction, and the political impact on the public, in an interdisciplinary way. It was found that out of the many isomers «only» 12 are taken up in a critical way by organisms, but we have learned in the last ten years that the risks for human beings were highly overrated. But since the compounds have no benefit, there is a challenge to eliminate them from the environment. It was shown, for instance, under which conditions the formation of the compounds in incineration processes can be largely avoided. The results of the worldwide studies help also to improve the understanding of other complex environmental problems, and for instance to handle the growing problems with wastes. National delegates informed in a concluding panel discussion about the state-of-the-art in various countries. The Proceedings will again be produced by Pergamon (*Chemosphere*) and should be available in February, 1986. The 6th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds was an-

nounced to take place in Fukuoka, Japan (Chairman: Prof. Y. Masuda, Daiichi College of Pharmaceutical Sciences, 22-1 Tamagawa-Cho, Minami-Ku, Fukuoka 815, Japan), September 16–18, 1986, and will again be organized and sponsored by the International Society of Toxicology and Environmental Chemists and the International Association of Environmental Analytical Chemistry.

After the official opening by Prof. Hoegger of the new University (with already 5000 students) and by the Mayor Dr. Ueberla of the historic town of Richard Wagner, H.P. Baumert (Ministry of Interior, Bonn, FRG) discussed the public perception of complicated – and not well understood – facts (PCDD is not TCDD, and not PCDF! What does it mean if traces of a substance are found and mentioned in a journal?). People must be informed, but must also learn that they have to live with ubiquitous chemicals in traces.

Alvin L. Young (President Scientific Advisory Office, Washington DC) then presented a brilliant overview on the origin and the handling of the problem: Today more than 1 billion US\$ have been spent for research related to PCDDs and PCDFs (polychlorodibenzodioxins and polychlorodibenzofurans, respectively). We cannot yet answer all questions, but we can inform the public convincingly that no human deaths are known, that there is no evidence regarding effects to men and women (besides chlorakne), that some animals are sensitive, and that one finds PCDDs in body tissues (but