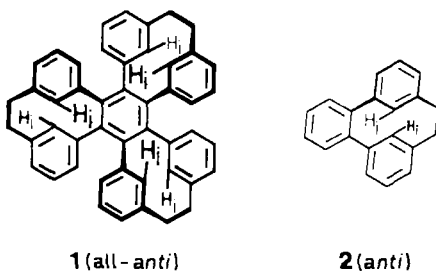


- [5] Mit externem Standard gemessen: Vgl. hierzu J. Franke, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 97 (1985) 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 3.  
 [6] **8** und **10**: Viskose Flüssigkeiten, beide  $R_F=0.35$  ( $\text{CHCl}_3$ ). – **9**: Die völlige Reinigung bereitet Schwierigkeiten. – **11**: Fp = 164–166°C (Zers.,  $\text{CO}_2$ -Entwicklung), 235–242°C.  
 [7] Vgl. J. Winkler, E. Coutouli-Argyropoulos, R. Leppkes, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7198; Y. Murakami, *Top. Curr. Chem.* 115 (1984) 107; I. Tabushi, K. Yamamura, *ibid.* 113 (1984) 145, zit. Lit.

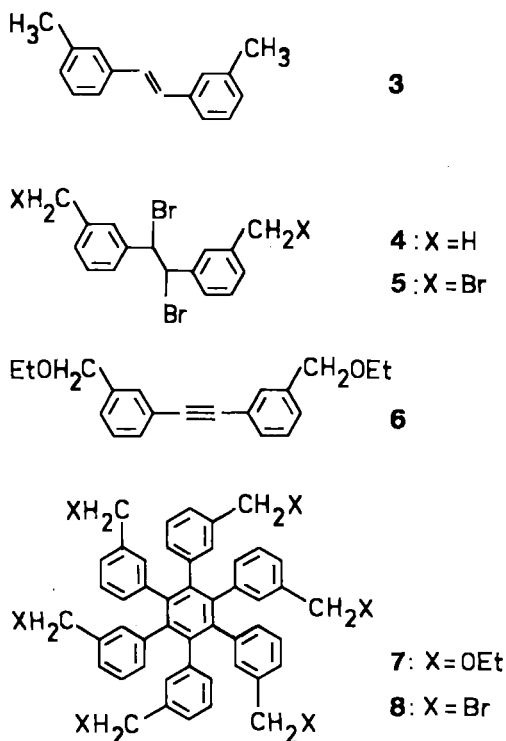
## Ein dreizähliger Propeller aus sieben verklammerten Benzolringen\*\*

Von Wolfram Kißener und Fritz Vögtle\*

Anders als beim zweizähligen Heptahelicen<sup>[2]</sup> läßt sich für den vom Hexaphenylbenzol abgeleiteten Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{48}\text{H}_{36}$  **1** eine dreizählige Propellersymmetrie<sup>[3]</sup> vorhersehen. Voraussetzung dafür ist, daß die äußeren Benzolringe analog wie im isolierten „Propellerflügel“ **2**<sup>[4]</sup> abwechselnd ober- und unterhalb der Ebene des zentralen Benzolrings stufenartig versetzt angeordnet sind<sup>[5]</sup>.



Die Synthese des helical-chiralen Kohlenwasserstoffs **1**<sup>[6]</sup>, von dem aufgrund der Befunde an **2**<sup>[4]</sup> hohe optische Drehung erwartet werden konnte, gelang uns jetzt ausgehend vom Stilben **3** über die Stufen **4–8**<sup>[7]</sup>. Die Cyclisie-



[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. W. Kißener  
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] Neue helicale Moleküle, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dipl.-Chem. A. Aigner und K.-H. Duchêne danken wir für Hilfe bei den Experimenten. – 10. Mitteilung: [1].

ring der Hexakis(brommethyl)-Verbindung **8** mit Phenyllithium konnte erst bei ungewöhnlich hoher Temperatur (siedendes Tetrahydrofuran) erreicht werden.

Dabei erhielten wir überraschend nicht nur direkt **1**, sondern außerdem zwei Isomere, denen wir aufgrund der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und der thermischen Umlagerung zu **1** die unerwartet stabilen *syn, syn, anti*- und *syn, anti, anti*-Konformationen **9** bzw. **10**<sup>[7]</sup> zuordnen<sup>[8]</sup> (Abb. 1).

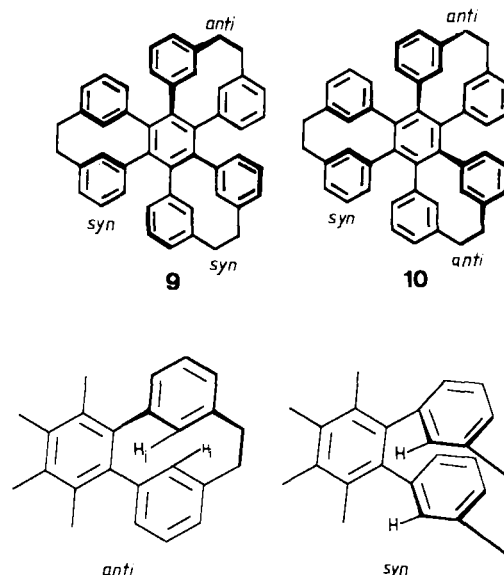


Abb. 1. *anti*- und *syn*-Anordnungen (Ausschnitt) in **1**, **9** und **10**.

Beim Erhitzen der Produkte der Phenyllithium-Cyclisierung auf 350°C finden *syn*→*anti*-Umlagerungen statt, die sich zunächst durch Veränderung der Kristallstruktur unter dem Heiztisch-Mikroskop, aber auch im völlig veränderten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum äußern (Abb. 2): Während die *syn*-Konformere **9** und **10** Aren-Signale bei  $\delta=5.15$ , 5.22 und 5.45 sowie  $\text{CH}_2$ -Signale zentriert um  $\delta=2.1$  und 3.2 zeigen, ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** aufgrund der starken Hochfeldverschiebungen der inneren Protonen [ $\delta(\text{H}_i)=5.4$ ] strukturbeweisend. Die inneren Protonen der Vergleichsverbindung **2** absorbieren bei der gleichen Feldstärke ( $\delta=5.44$ ).

Racemisches **1** (all-*anti*) ist fast farblos; es färbt sich ab 380°C braun<sup>[9]</sup>. Durch HPLC an (+)-Poly(triphenylmethyl-methacrylat) [(+)-PTMA]<sup>[10]</sup> gelang eine Basislinien-

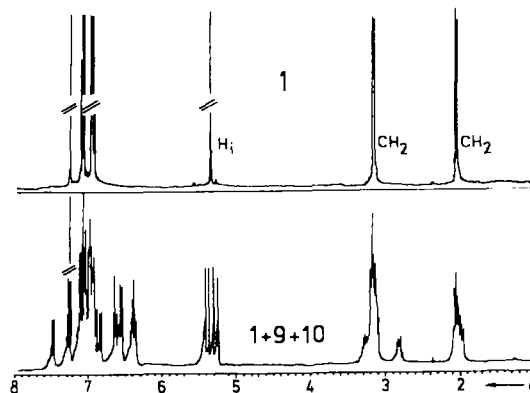


Abb. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des bei der Synthese anfallenden **9**/**10**/**11**-Gemisches (unten) sowie von **1** (oben); 400 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ .

Trennung des Racemats von **1**. Die Drehwerte sind wie erwartet hoch:  $M_{436}^{22} = +5235^{[9]}$ .

Die für Anwendungszwecke<sup>[11]</sup> wichtige optische Stabilität des neuen molekularen Propellers **1** ist erwartungsgemäß beträchtlich, sogar höher als die der Helicene: Er verträgt selbst mehrminütiges Erhitzen auf 310°C – Bedingungen, die zur Racemisierung der Helicene wie auch von **2** führen. Dies ist plausibel, weil die Inversion einer *anti*-ständigen Phenylengruppe mit derjenigen der übrigen fünf gekoppelt ist, im Gegensatz zur unabhängigen Ringinversion in **2**.

Mit analoger Synthesestrategie dürften weitere Helices mit hoher optischer Stabilität zugänglich werden<sup>[12]</sup>. – Das Dehydrierungsprodukt von **1**, ein Diphenanthroovalen, ist wegen seiner polycyclischen aromatischen Struktur ebenfalls von Interesse.

Eingegangen am 5. Dezember 1984 [Z 1099]

- [1] A. Aigner, F. Vögtle, S. Franken, H. Puff, *Chem. Ber.* **118** (1985), im Druck.
- [2] Übersicht: W. H. Laarhoven, W. J. C. Prinson, *Top. Curr. Chem.* **125** (1984) 63.
- [3] Literaturhinweise: K. Mislow, J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3319; K. Meurer, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* (1985), im Druck.
- [4] E. Hammerschmidt, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1125; M. Wittek, F. Vögtle, G. Stühler, A. Mannschreck, B. M. Lang, H. Irgartinger, *ibid.* **116** (1983) 207.
- [5] Man vergleiche hiermit das *achirale para*-verbrückte „Trifoliaphan“: M. Psioz, H. Hopf, *Angew. Chem.* **94** (1982) 639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 623.
- [6] Bezeichnung nach IUPAC-Nomenklatur: Decacyclo[37.3.1.1<sup>4,8</sup>.1<sup>11,15</sup>.1<sup>18,22</sup>.1<sup>25,29</sup>.1<sup>32,36</sup>.0<sup>2,31</sup>.0<sup>3,16</sup>.0<sup>17,30</sup>]octatetracontal(42),2,4(48),5,7,11(47),12,14,16,18(46),19,21,25(45),26,28,30,32(44),33,35,39(43),40-henicosan.
- [7]  $F_p$  [°C]: **5** 206; **6** 64; **7** flüssig,  $R_f$ -Wert = 0.39 (CHCl<sub>3</sub>/Aceton 9:1); **8** 266; **9** ab ca. 300 Umlagerung zu **1**; **10** ab ca. 300 Umlagerung zu **1**.
- [8] Daß das all-*syn*-Konformer nicht entsteht, ist nach Molekülmodellbetrachtungen plausibel: In ihm dürfte eine sterisch weniger günstige Anordnung der sechs peripheren Benzolringe vorliegen.
- [9] Elementaranalysen und Spektren der neuen Verbindungen sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen. Das Abwiegen kleiner Mengen von **1** bereitet wegen dessen starker elektrischer Aufladung gewisse Schwierigkeiten. Der Drehwert des (–)-Enantiomers ist von derselben Größenordnung wie der des (+)-Enantiomers.
- [10] Wir danken Prof. Dr. Y. Okamoto für das Säulenmaterial. Siehe auch: Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4763; H. Yuki, Y. Okamoto, I. Okamoto, *ibid.* **102** (1980) 6356.
- [11] Vgl. G. Solladié, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **96** (1984) 335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 348.
- [12] Vgl. hierzu: a) F. Vögtle, M. Palmer, E. Fritz, K. Meurer, U. Lehmann, A. Mannschreck, F. Kastner, U. Huber-Patz, H. Puff, E. Friedrichs, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3112; b) M. Wittek, F. Vögtle, *ibid.* **115** (1982) 1363.

## Methylwanderung und transanuläre 1,5-Hydridverschiebung bei der oxidativen Spaltung von C–Pd-Bindungen mit CuCl<sub>2</sub>\*\*

Von Andreas Heumann\* und Jan-E. Bäckvall\*

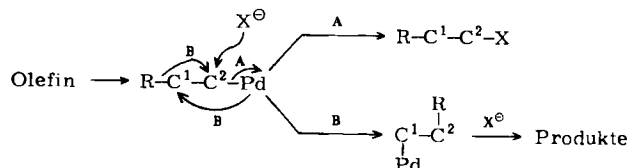
Die oxidative Spaltung der Kohlenstoff-Palladium-Bindung ist ein wichtiger Reaktionsschritt in vielen Pd-katalysierten Umsetzungen<sup>[1]</sup>. Das Oxidationsmittel – häufig CuCl<sub>2</sub> oder Pb(OAc)<sub>4</sub><sup>[2]</sup> – schwächt die C–Pd-Bindung, so daß der Palladiorest eine gute Abgangsgruppe wird<sup>[3]</sup>. Das organische Endprodukt entsteht dann z. B. durch eine nu-

[\*] Dr. A. Heumann  
Laboratoire de Stéréochimie, associé au CNRS (LA 109),  
Université d'Aix-Marseille  
Centre de St-Jérôme, F-13013 Marseille (Frankreich)

Dr. J.-E. Bäckvall  
Department of Organic Chemistry, Royal Institute of Technology  
S-10044 Stockholm (Schweden)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom NFR (Schweden) und CNRS (Frankreich) im Rahmen eines internationalen Austauschprogramms unterstützt.

cleophile Substitution (Schema 1, Weg A). Bei der Wacker-Reaktion – der Oxidation von Ethylen zu Acetaldehyd – wird die Spaltung der C–Pd-Bindung von einer Hydridverschiebung begleitet<sup>[4]</sup>. In den letzten Jahren konnten mehrere vergleichbare Umlagerungsreaktionen (Schema 1, Weg B) beobachtet werden: eine Wagner-Meerwein-Umlagerung am Norbornangerüst<sup>[5]</sup>, Ringerweiterungsreaktionen<sup>[6]</sup> und eine Ringöffnungsreaktion<sup>[7]</sup>. Hierbei ist fast immer die oxidative Spaltung der C–Pd-Bindung der letzte Schritt in katalytischen Mehrstufenreaktionen von Pd<sup>II</sup>-Salzen mit verschiedenartigen Olefinen.



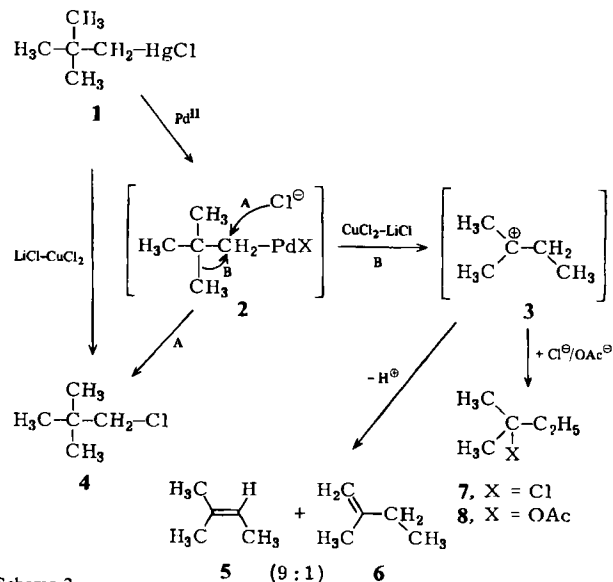
Schema 1.

Die leichte Zugänglichkeit von Palladium-σ-Komplexen aus stabilen Organoquecksilber-Verbindungen durch stereospezifische Metallaustauschreaktion



ermöglicht das Studium gezielt palladiierter Verbindungen. Kürzlich berichteten Bäckvall und Nordberg<sup>[8]</sup> über die selektive Darstellung und oxidative Spaltung von β-Phenylethylpalladium-Komplexen und deren Umlagerung in Gegenwart von CuCl<sub>2</sub>-LiCl über Phenonium-Ionen.

Wir haben nun gefunden, daß bei der Oxidation von Komplexen der Zusammensetzung R'-CH<sub>2</sub>-Metall unter ähnlichen Bedingungen sowohl eine Methylwanderung als auch eine Hydridverschiebung über fünf Kohlenstoffatome stattfinden kann. Dabei begünstigt eine niedrige Chloridkonzentration (wenig oder gar kein LiCl) die Umlagerungsreaktionen<sup>[9]</sup>, während bei hohen Konzentrationen an LiCl bevorzugt eine Direktsubstitution am Pd-substituierten Kohlenstoffatom stattfindet. Das Neopentylquecksilberchlorid **1** erwies sich als geeignetes Modell zum Studium der Reaktivität von C–Pd-Bindungen<sup>[10]</sup>. **1**, das sich durch Standardreaktionen (Grignard-Reaktion, Mercurierung mit HgCl<sub>2</sub>) herstellen läßt, reagiert bei der direkten Oxidation (CuCl<sub>2</sub>-LiCl-HOAc) nur sehr langsam und unter Direktsubstitution ausschließlich zu **4** (Schema 2). Die Zugabe von katalytischen Mengen Pd(OAc)<sub>2</sub> ergibt



Schema 2.