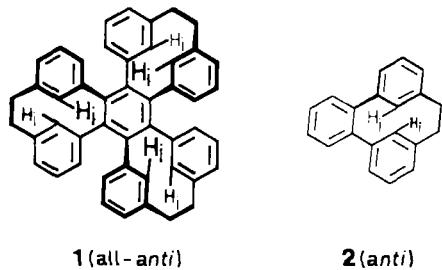


- [5] Mit externem Standard gemessen: Vgl. hierzu J. Franke, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 97 (1985) 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 3.
[6] **8** und **10**: Viskose Flüssigkeiten, beide $R_F = 0.35$ (CHCl_3). – **9**: Die völlige Reinigung bereitet Schwierigkeiten. – **11**: $\text{Fp} = 164\text{--}166^\circ\text{C}$ (Zers., CO_2 -Entwicklung), 235–242°C.
[7] Vgl. J. Winkler, E. Coutouli-Argeopoulos, 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.

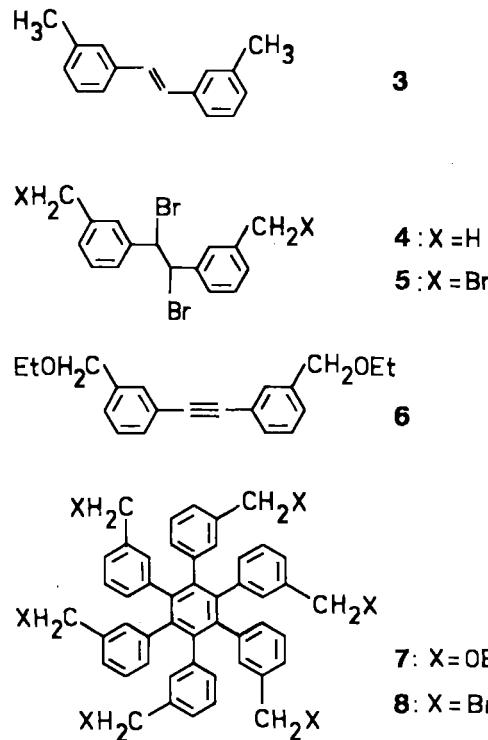
Ein dreizähiger Propeller aus sieben verklammerten Benzolringen**

Von Wolfram Kißener und Fritz Vögtle*

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



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



rung 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**^[7] zuordnen^[8] (Abb. 1).

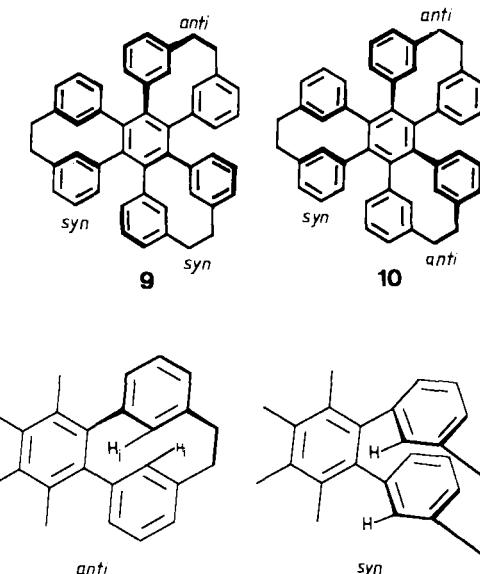


Abb. 1. *anti*- und *syn*-Anordnungen (Ausschnitt) in **1**, **9** und **10**.

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 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 [$\delta(\text{H}) = 5.4$] 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^[9]. Durch HPLC an (+)-Poly(triphenylmethyl-methacrylat) [(+)-PTMA]^[10] gelang eine Basislinien-

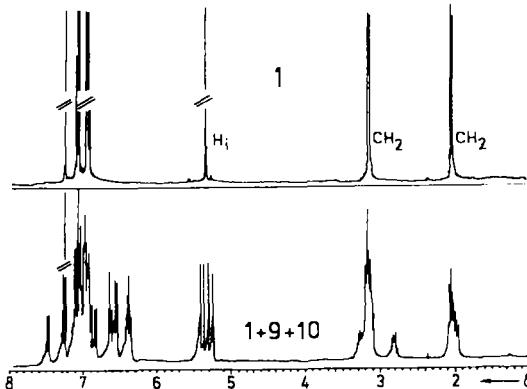


Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des bei der Synthese anfallenden **9/10/11**-Gemisches (unten) sowie von **1** (oben); 400 MHz, in CDCl_3 .

[*] 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].

Trennung des Racemats von **1**. Die Drehwerte sind wie erwartet hoch: $M_{236}^{\text{D}} = +5235^{[9]}$.

Die für Anwendungszwecke^[11] wichtige optische Stabilität des neuen molekularen Propellers **1** ist erstaunlich gut: 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^[12]. – Das Dehydrierungsprodukt von **1**, ein Diphenanthrovalen, ist wegen seiner polycyclischen aromatischen Struktur ebenfalls von Interesse.

Eingegangen am 5. Dezember 1984 [Z 1099]

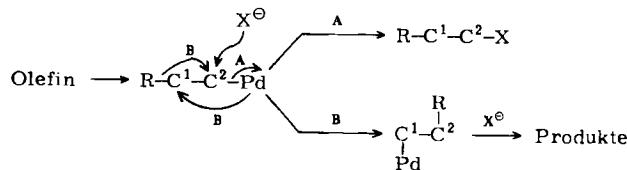
- [1] A. Aigner, F. Vögtle, S. Franken, H. Puff, *Chem. Ber.* **118** (1985), im Druck.
- [2] Übersicht: W. H. Laarhoven, W. J. C. Prinsen, *Top. Curr. Chem.* **125** (1984) 63.
- [3] Literaturhinweise: K. Mislow, J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3319; K. Meurer, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* (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. Irmgartinger, *ibid.* **116** (1983) 207.
- [5] Man vergleiche hiermit das *achirale para-verbrückte „Trifoliaphan“*: M. Psihogios, H. Hopf, *Angew. Chem.* **94** (1982) 639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 623.
- [6] Bezeichnung nach IUPAC-Nomenklatur:
Decacyclo[3.3.1.1^{4,8}.1^{11,15}.1^{18,22}.1^{25,29}.1^{32,36}.0^{2,31}.0^{3,16}.0^{17,30}]octatetraconta-1(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-henicosane.
- [7] Fp [°C]: 5 206; 6 64; 7 flüssig, R_f-Wert = 0.39 (CHCl₃/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 Moleküllmodellberechnungen 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** bereite 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 transanulare 1,5-Hydridverschiebung bei der oxidative Spaltung von C–Pd-Bindungen mit CuCl₂**

Von Andreas Heumann* und Jan-E. Bäckvall*

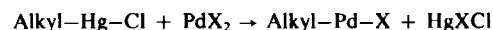
Die oxidative Spaltung der Kohlenstoff-Palladium-Bindung ist ein wichtiger Reaktionsschritt in vielen Pd-katalysierten Umsetzungen^[11]. Das Oxidationsmittel – häufig CuCl₂ oder Pb(OAc)₄^[2] – schwächt die C–Pd-Bindung, so daß der Palladiorest eine gute Abgangsgruppe wird^[3]. Das organische Endprodukt entsteht dann z. B. durch eine nu-

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^[4]. In den letzten Jahren konnten mehrere vergleichbare Umlagerungsreaktionen (Schema 1, Weg B) beobachtet werden: eine Wagner-Meerwein-Umlagerung am Norbornangerüst^[5], Ringerweiterungsreaktionen^[6] und eine Ringöffnungsreaktion^[7]. Hierbei ist fast immer die oxidative Spaltung der C–Pd-Bindung der letzte Schritt in katalytischen Mehrstufenreaktionen von Pd^{II}-Salzen mit verschiedenenartigen Olefinen.



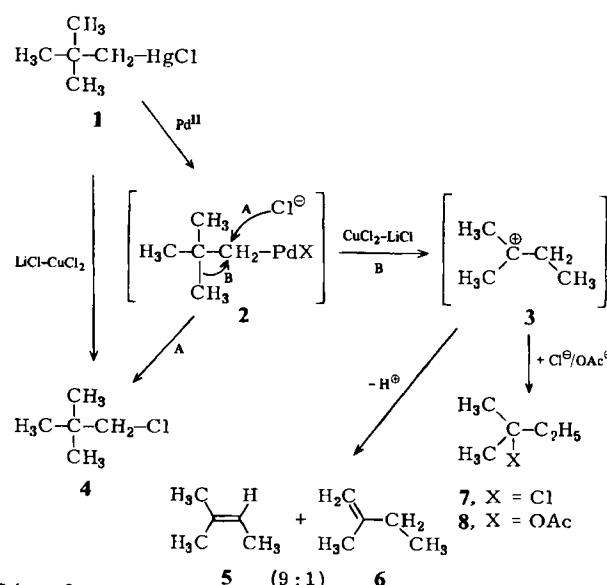
Schema 1.

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



ermöglicht das Studium gezielter palladiierter Verbindungen. Kürzlich berichteten Bäckvall und Nordberg^[8] über die selektive Darstellung und oxidative Spaltung von β -Phenylethylpalladium-Komplexen und deren Umlagerung in Gegenwart von CuCl₂-LiCl über Phenonium-Ionen.

Wir haben nun gefunden, daß bei der Oxidation von Komplexen der Zusammensetzung R'-CH₂-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^[9], während bei hohen Konzentrationen an LiCl bevorzugt eine Direktsubstitution am Pd-substituierten Kohlenstoffatom stattfindet. Das Neopentyl-quecksilberchlorid **1** erwies sich als geeignetes Modell zum Studium der Reaktivität von C–Pd-Bindungen^[10]. **1**, das sich durch Standardreaktionen (Grignard-Reaktion, Mercurierung mit HgCl₂) herstellen läßt, reagiert bei der direkten Oxidation (CuCl₂-LiCl-HOAc) nur sehr langsam und unter Direktsubstitution ausschließlich zu **4** (Schema 2). Die Zugabe von katalytischen Mengen Pd(OAc)₂ ergibt



Schema 2.

* 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.