

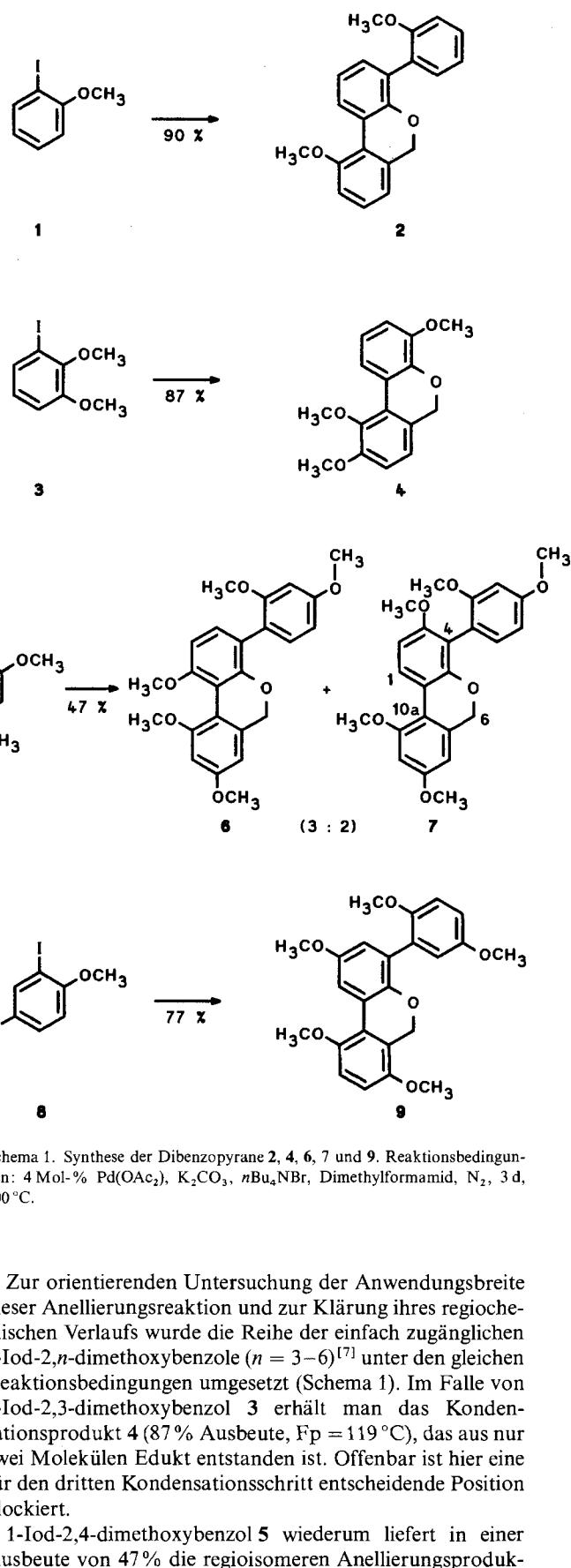
wurde, gemessen^[12]. Vergleicht man nun die Ergebnisse von [Pd(bpy)(cat)] mit denen von **6**, so ist **6** bei der photokatalytischen Erzeugung von Singulett-O₂ etwa 50 % effizienter.

Wir haben also eine neue direkte Methode für die schrittweise Synthese von mehrkernigen Komplexen, die ein [Ru(terpy)₂]²⁺-Chromophor enthalten, entwickelt. Die Demaskierung der zweiten Koordinationsstelle nach der Bildung des ersten Komplexes ermöglicht die effiziente und gezielte Synthese von heterobinuclearen Komplexen mit starken Wechselwirkungen zwischen den beiden Fragmenten.

Eingegangen am 4. Februar 1992 [Z 5167]

- [1] A. Juris, V. Balzani, F. Barigeletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelowsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.
- [2] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, **1991**.
- [3] T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1003, zit. Lit.
- [4] B. P. Sullivan, H. Abruna, H. O. Finkle, D. J. Salmon, J. K. Nagle, T. J. Meyer, H. Spritschnik, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *58*, 389.
- [5] M. A. Hayes, C. A. Meckel, E. Schatz, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, *703*.
- [6] E. Kimura, S. Wada, M. Shionoya, T. Takahashi, Y. Iitaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 397.
- [7] F. Kröhnke, *Synthesis* **1976**, 1.
- [8] E. C. Constable, M. D. Ward, S. Corr, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 201.
- [9] Alle neuen Verbindungen wurden durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse zufriedenstellend charakterisiert.
- [10] J. F. W. McOmie, M. L. Watts, D. E. West, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2289.
- [11] M. Haga, E. S. Dodsworth, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 447.
- [12] K. H. Puthraya, T. S. Srivastava, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1579.
- [13] **6**: ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, TMS): δ = 6.65 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H; H_m), 7.12 (td, *J* = 5.6, 1.2 Hz, 2 H; H_a), 7.19 (td, *J* = 5.6, 1.2 Hz, 2 H; H_b), 7.27 (d, *J* = 2.3 Hz, 1 H; H_n), 7.29 (dd, *J* = 5.6, 0.7 Hz, 2 H; H_d), 7.32 (dd, *J* = 8.1, 2.3 Hz, 1 H; H_j), 7.49 (d, *J* = 5.6 Hz, 2 H; H_i), 7.73 (m, 2 H; H_p), 7.91 (m, 4 H; H_c + H_e), 8.24 (m, 4 H; H_q + H_r), 8.38 (t, *J* = 8.2 Hz, 1 H; H_f), 8.49 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H; H_s), 8.64 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H; H_u), 8.70 (m, 2 H; H_o), 8.74 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H; H_t), 8.90 (s, 2 H; H_u).
- [14] S. S. Kamath, V. Uma, T. Srivastava, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *166*, 91.
- [15] Y. Lion, M. Delmelle, A. Van de Vorst, *Nature* **1976**, *263*, 442; Y. Lion, E. Gandin, A. Van de Vorst, *Photochem. Photobiol.* **1980**, *31*, 305.

ortho-Iodanisol **1** wird unter Palladiumkatalyse in 90 % Ausbeute zum substituierten 6*H*-Dibenzo[*b,d*]pyran **2**, einem farblosen, kristallinen Feststoff (Fp = 135 °C)^[16], kondensiert (Schema 1).



Palladium-katalysierte C-H-Aktivierung von Methoxygruppen: einfache Synthese substituierter 6*H*-Dibenzo[*b,d*]pyrane**

Von Gerald Dyker*

Für die Synthese anellierter Ringsysteme haben sich Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen als besonders leistungsfähig erwiesen^[1]. Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen von Arylhalogeniden mit Alkenen^[2], Alkinen^[3] und intramolekular auch mit Arenen^[4] sind inzwischen gut untersucht und haben zahlreiche Anwendungen in der organischen Synthese gefunden. In einigen Fällen wurden Dominoprozesse beobachtet, bei denen aus mehreren Molekülen der einfachen Synthesebausteine Polycyclen entstehen^[5]. Hier wird nun von einer neuen Dominokupplungsreaktion berichtet, in deren Verlauf erstmals eine Palladium-katalysierte C-H-Aktivierung an einer Methoxygruppe auftritt.

[*] Dr. G. Dyker

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

[**] Übergangsmetall-katalysierte Anellierungsreaktionen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie mit einem Liebig-Stipendium und von der Bayer AG, Monheim, mit einer Chemikalien- und Glasgerätespende gefördert. – 1. Mitteilung: G. Dyker, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7241–7242.

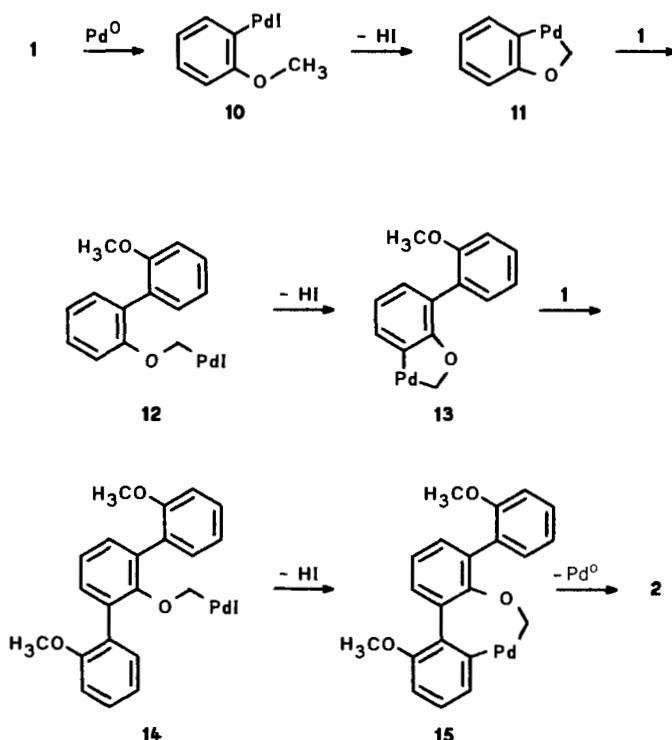
Zur orientierenden Untersuchung der Anwendungsbreite dieser Anellierungsreaktion und zur Klärung ihres regiochemischen Verlaufs wurde die Reihe der einfach zugänglichen 1-Iod-2,*n*-dimethoxybenzole (*n* = 3–6)^[7] unter den gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt (Schema 1). Im Falle von 1-Iod-2,3-dimethoxybenzol **3** erhält man das Kondensationsprodukt **4** (87 % Ausbeute, Fp = 119 °C), das aus nur zwei Molekülen Edukt entstanden ist. Offenbar ist hier eine für den dritten Kondensationsschritt entscheidende Position blockiert.

1-Iod-2,4-dimethoxybenzol **5** wiederum liefert in einer Ausbeute von 47 % die regiosomeren Anellierungsproduk-

te **6** und **7** im Verhältnis 3:2 (71 % Ausbeute bezogen auf nicht zurückgewonnenes Ausgangsmaterial). Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Ether/Pentan bis zur Schmelzpunktskonstanz konnte eine reine Probe an **7** ($F_p = 162\text{--}163^\circ\text{C}$) erhalten werden. Die Methylenprotonen der $\text{CH}_2\text{-}6$ -Gruppe im Pyranring von **7** sind wegen der Chiralitätsachse $\text{C}^4\text{-}\text{C}^1$ diastereotop und liefern deshalb im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein AB-Signal (geminale Kopplungskonstante 12.9 Hz). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** weist für die entsprechende Methylengruppe nur ein zwei Protonen entsprechendes Singulett auf. Da bei **6** im Vergleich zu **7** die Methoxygruppe in Position 3 fehlt, ist die $\text{C}^4\text{-}\text{C}^1$ -Achse von **6** wegen der geringeren sterischen Hinderung im Rahmen der NMR-Zeitskala kein Chiralitätselement. An der $\text{C}^{10\text{a}}\text{-}\text{C}^{10\text{b}}$ -Achse dürfte die Methylenoxybrücke für eine Verminderung der Atropisomerisierungsschwelle^[4, 8] sorgen.

Bei der Kondensationsreaktion von 1-Iod-2,5-dimethoxybenzol **8** wird regioselektiv **9** als einziges Isomer in 77 % Ausbeute isoliert ($F_p = 134\text{--}135^\circ\text{C}$). Bei der Umsetzung von 1-Iod-2,6-dimethoxybenzol wird nur das Edukt zu 95 % zurückgewonnen. Eine Kupplung konnte nicht nachgewiesen werden. Ob in diesem Fall durch die Bildung stabilisierter Palladiumkomplexe der Katalysecyclus unterbrochen wird, ist Gegenstand laufender Untersuchungen^[9].

Am Beispiel der Kondensationsreaktion von **1** seien mechanistische Vorstellungen erläutert, die sich in Einklang mit den experimentellen Befunden entwickeln lassen (Schema 2).



Schema 2. Vorstellungen zum Mechanismus der Dominokupplung von **1** zu **2**. (Als aktiver Katalysator werden Pd^0 -Komplexe angenommen.)

Als entscheidender Reaktionsschritt ist die Cyclometallierung des Aryl-Pd^{II}-iodids **10** zur Fünfringverbindung **11** unter intramolekularer C-H-Aktivierung^[10] zu postulieren. Sowohl für diesen Reaktionsschritt als auch für die Bildung von **12** aus **11** sind Pd^{IV}-Komplexe als weitere reaktive Zwischenstufen eine interessante Erklärung. Hinweise auf die oxidative Addition von Pd^{II}-Verbindungen an C-H- und C-Halogen-Bindungen unter Bildung von Pd^{IV}-Zwischenstufen

mit nachfolgender reduktiver Eliminierung zurück zu Pd^{II}-Komplexen, also Pd^{II}-Pd^{IV}-Pd^{II}-Cyclen, sind kürzlich ausführlich dokumentiert worden^[11].

Die Cyclometallierung von **12** unter Dehydrohalogenierung sollte wiederum eine Fünfringverbindung (**13**) ergeben. Erneute Addition von **1** zur symmetrischen Zwischenstufe **14**, Cyclometallierung zur Siebenringverbindung **15** und nachfolgende reduktive Eliminierung führen schließlich zum Kondensationsprodukt **2**.

Die hier beschriebene C-H-Aktivierung von Methoxygruppen stellt ein neues Reaktionsprinzip Palladium-katalysierter Prozesse dar. Die einfache und effiziente Synthese substituierter 6H-Dibenzo[*b,d*]pyrane ist eine erste Anwendung. Die intramolekulare Palladium-katalysierte C-H-Aktivierung an anderen Nachbargruppen ist ebenso Ziel laufender Untersuchungen wie die Entwicklung gekreuzter Kupplungen, die auf diesem Reaktionsprinzip basieren.

Experimentelles

Ein Gemisch aus 2 mmol **1**, **3**, **5** oder **8**, 0.08 mmol $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 8 mmol K_2CO_3 und 2 mmol $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ in 10 mL Dimethylformamid wird unter Stickstoff in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 3 d bei 100°C gerührt. Nach Zugabe von 50 mL Wasser extrahiert man dreimal mit 50 mL Ether, filtriert die organischen Phasen adsorptiv über Kieselgel und destilliert das Lösungsmittel ab. Die Produkte werden durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/Ether 4/1) isoliert und aus Ether/Pentan kristallisiert. Ausgewählte spektroskopische und analytische Daten [6]:

2: $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 3.78$ (s, 3H; $2'\text{-OCH}_3$), 3.92 (s, 3H; 10-OCH₃), 4.93 (s, 2H; H-6), 6.75 (,,d“, „J“ = 7.4 Hz, 1H; H-7), 6.93 (,,d“, „J“ = 8.3 Hz, 1H; H-9), 6.98 (,,d“, „J“ = 8.5 Hz, 1H; H-3’), 7.01 (m, 1H; H-1’), 7.10 (,,t“, „J“ = 7.7 Hz, 1H; H-2), 7.20 (dd, „J“ = 7.5, „J“ = 1.7 Hz, 1H; H-3), 7.22 (,,t“, „J“ = 7.9 Hz, 1H; H-8), 7.26 (m, 1H; H-6’), 7.33 (m, 1H; H-4’), 8.39 (dd, „J“ = 7.9, „J“ = 1.7 Hz, 1H; H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 55.57$ (q; OCH₃), 55.62 (q; OCH₃), 68.85 (t; C-6), 110.89 (d; C-3’), 111.34 (d; C-9), 117.17 (d; C-7), 119.24 (s; C-10a), 120.41 (d; C-5’), 121.08 (d; C-2), 122.32 (s; C-10b), 127.42 (s; C-4), 127.68 (s; C-1’), 128.05 (d; C-1), 128.32 (d; C-8), 128.67 (d; C-4’), 130.52 (d; C-3), 131.40 (d; C-6’), 135.03 (s; C-6a), 152.77 (s; C-4a), 156.61 (s; C-10), 157.00 (s; C-2’).

4: $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 3.73$ (s, 3H; OCH₃), 3.89 (s, 3H; OCH₃), 3.90 (s, 3H; OCH₃), 5.00 (s, 2H; H-6), 6.85 (d, „J“ = 8.2 Hz, 1H; H-8), 6.89 (dd, „J“ = 8.0, „J“ = 1.4 Hz, 1H; H-3); 6.90 (d, „J“ = 8.2 Hz, 1H; H-7), 7.01 (t, „J“ = 8.0 Hz, 1H; H-2), 8.08 (dd, „J“ = 8.0, „J“ = 1.4 Hz, 1H; H-1).

6: $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 3.76$ (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 4.76 (s, 2H; H-6), 6.38 (d, „J“ = 2.4 Hz, 1H), 6.52–6.56 (m, 3H), 6.74 (d, „J“ = 8.6 Hz, 1H; H-2), 7.15 (d, „J“ = 8.6 Hz, 1H; H-3), 7.16 (d, „J“ = 8.2 Hz, 1H; H-6’).

7: $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 3.76$ (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 4.85 (d, „J“ = 12.9 Hz, 1H; H-6), 4.88 (d, „J“ = 12.9 Hz, 1H; H-6), 6.28 (d, „J“ = 2.4 Hz, 1H), 6.50 (d, „J“ = 2.4 Hz, 1H), 6.55–6.60 (m, 2H; H-3’, H-5’), 6.70 (d, „J“ = 8.9 Hz, 1H; H-2), 7.12 (d, „J“ = 8.1 Hz, 1H; H-6’), 8.26 (d, „J“ = 8.9 Hz, 1H; H-1).

9: $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 3.75$ (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 5.02 (s, 2H; H-6), 6.78 (d, „J“ = 9.0 Hz, 1H), 6.79 (d, „J“ = 3.1 Hz, 1H; H-3), 6.82–6.94 (m, 4H), 8.02 (d, „J“ = 3.1 Hz, 1H; H-1).

Eingegangen am 26. März 1992 [Z 5263]

CAS-Registry-Nummern:

1, 529-28-2; **2**, 141957-81-5; **3**, 25245-33-4; **4**, 141957-82-6; **5**, 20469-63-0; **6**, 141957-83-7; **7**, 141957-84-8; **8**, 25245-35-6; **9**, 141957-85-9; $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 3375-31-3.

[1] B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471–1477.

[2] R. F. Heck, *Org. React. (N.Y.)* **1982**, *27*, 345–390.

[3] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627–630.

[4] G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1006–1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 977–991.

[5] a) M. Catellani, G. P. Chiusoli, M. Costa, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 623–630; b) W. Tao, L. J. Silverberg, A. L. Rheingold, R. F. Heck, *Organometallics* **1989**, *8*, 2550–2559; c) O. Reiser, M. Weber, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1071–1072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1037–1038.

[6] Die neuen Verbindungen **2**, **4**, **7** und **9** wurden mit spektroskopischen Methoden (IR, UV, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS) und durch Elementaranalysen vollständig charakterisiert; sämtliche NMR-Signale von **2** konnten

- anhand von 2D-NMR-Spektren (H,H-COSY, C,H-COSY, COLOC) zugeordnet werden; für **6** konnten die NMR-Daten erhalten werden (für ausgewählte Daten siehe Experimentelles).
- [7] a) H. D. Empson, P. N. Heys, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 257–262 (Iodolyse der Aryllithiumverbindungen); b) R. C. Larock, L. W. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 42118–4227.
- [8] G. Bringmann, H. Reuscher, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5249–5252.
- [9] Nach eigenen Befunden reagiert 1-Iod-2,6-dimethoxybenzol in Gegenwart von Styrol in 91 % Ausbeute zu 2,6-Dimethoxystilben als Produkt der Heck-Reaktion und ist demnach keineswegs inert unter den Reaktionsbedingungen.
- [10] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403–424.
- [11] A. J. Carty, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 83–90.

Divinylnaphthalin im Gegensatz zum *p*-Divinylbenzol keine billige, kommerziell erhältliche Chemikalie ist. Die Synthese ist mühselig^[5] und die geringe Ausbeute an **4** ($X = H$), die hier nur 6%^[7] beträgt, ist in diesem Fall nachteilig. Wir berichten hier, wie höhere Ausbeuten erreicht werden können.

Das Problem ist gelöst, substituiert man die 1-Position der Vinylgruppen in Divinylarenen mit Alkoxygruppen. So läßt sich die Ausbeute von **4** für $X = \text{OCH}_3$ (Schema 2) auf 47 % steigern, für $X = \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ auf 45%^[18]. Dabei wird kein Nebenprodukt isoliert. Da Bis(enolether) leicht zugänglich sind, lassen sich auch [6]Helicene auf diese Weise in viel größeren Mengen als durch konventionelle Photocyclisierung von Bis(stilbenen) herstellen. Mit der gleichen Methode kann die Ausbeute an [5]Helicenen (50 %) im Vergleich zur Synthese nach Schema 1 verdreifacht werden, wenn $X = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ statt H ist^[9].

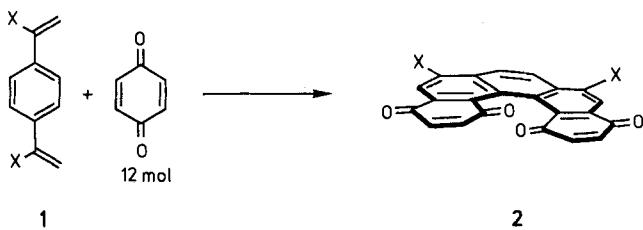
Die Strukturen von **2** ($X = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), **4b** und **4c** wurden spektroskopisch ermittelt^[10]. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren belegten die symmetrischen Strukturen von **4b** und **4c**. Darüber hinaus konnte anhand der ¹H-NMR-Spektren ausgeschlossen werden, daß die Produkte **2** oder **4** aus vier linear anellierten Ringen aufgebaut sind, da diese Verbindungen bei $\delta > 5$ zwei Paare von Dubletts und ein Singulett anstelle eines Dublettpaares und dreier Singulette aufweisen würden. Ob das Produkt linear oder angular anellierte Ringe hat, konnte im Falle von **2** ($X = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$) anhand der Komplexität der Resonanzsignale der Protonen der OCH_2 -Gruppe bei ca. $\delta = 4.34$ unterschieden werden. Sie lassen darauf schließen, daß das Ringsystem chiral ist. Auf ähnliche Weise läßt sich die Struktur von **4c** durch die Aufspaltung der analogen Resonanzsignale in zwei klar getrennte Gruppen ($\delta = 4.48$ und 4.56) beweisen.

1 ($X = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$) wurde aus dem entsprechenden Ester und dem Tebbe-Reagens hergestellt^[11], **3b** und **3c** gemäß Schema 3. Erwähnenswert sind die Synthesen der Enolether.

[5]- und [6]Helicene durch Diels-Alder-Reaktion**

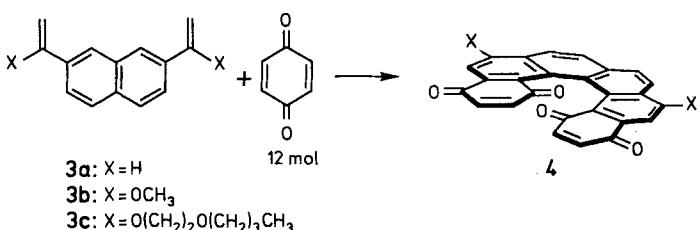
Von Nikolaos D. Willmore, Longbin Liu
und Thomas J. Katz*

Vor der Entdeckung des in Schema 1 gezeigten Reaktionsweges ($X = H$)^[1] war die Photocyclisierung von Stilbenen die einzige einfache Methode zur Herstellung carbocyclischer Helicene^[2]. Dieser Syntheseweg weist aber zwei Einschränkungen auf: Die zu bestrahlenden Lösungen müssen stark verdünnt sein^[3], wodurch die Ansatzgröße beschränkt ist, und funktionelle Gruppen, die eine Störung oder eine Verringerung der Besetzung des reaktiven angeregten Zustandes bewirken, dürfen in den Stilbenen nicht vorhanden sein^[4]. Die Synthese von [5]Helicenbis(chinon) **2** nach Schema 1 ist deshalb bemerkenswert, weil sie sehr einfach ist,

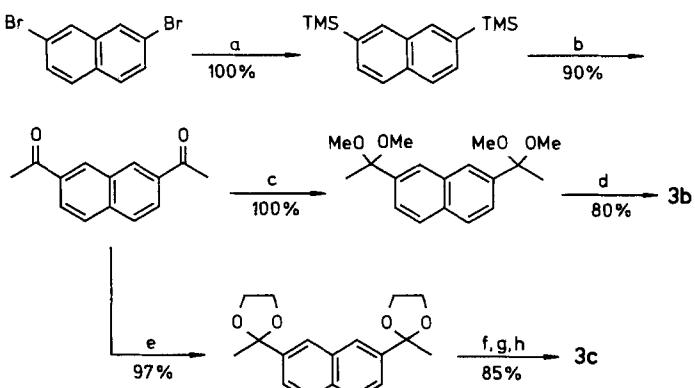


Schema 1. Synthese von [5]Helicenen. Reaktionsbedingungen: Unter Rückfluß in Toluol, Zugabe eines sauren oder basischen Katalysators.

ohne Bestrahlung abläuft und aus billigen Reagentien ein interessant funktionalisiertes Helicen liefert. Die geringe Ausbeute (17 %) ist hier nebensächlich, da große Mengen des Produkts mit geringem Aufwand und geringen Kosten hergestellt werden können. Dies trifft beim nächsthöheren Homologen (Schema 2) nicht zu, da die Ausgangsverbindung 2,7-



Schema 2. Synthese von [6]Helicenen.



Obwohl **3b** und **3c** durch die Reaktion der entsprechenden Acetale mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ und $(i\text{Pr})_2\text{NEt}$ in CH_2Cl_2 zufriedenstellend hergestellt werden können^[14], bevorzugten wir die Synthese mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ anstelle des Silyl triflates, da das Chlorid nur 1/50 des Triflates kostet. Die Verwendung von Benzoesäure plus Pyridin entspricht der Methode von

[*] Prof. T. J. Katz, N. D. Willmore, Dr. L. Liu
Department of Chemistry
Columbia University
New York, NY 10027 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (NSF DMR87-01968) und von Bristol-Myers Squibb gefördert.