

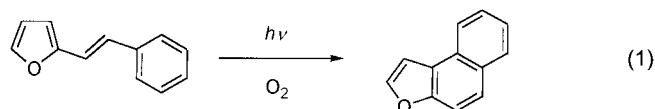
- [1] B. Zemva in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, **1994**, S. 2660.
- [2] a) L. Y. Nelson, G. C. Pimentel, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1758; b) I. R. Beattie, A. German, H. E. Blayden, S. B. Brumbach, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1659.
- [3] a) D. Boal, G. A. S. Ozin, *Spectrosc. Lett.* **1971**, 4, 43; b) K. A. R. Mitchell, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1637.
- [4] G. J. Perlow, M. R. Perlow, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 955.
- [5] W. F. Howard, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7864.
- [6] H. Meinert, *Z. Chem.* **1966**, 6, 71.
- [7] H. J. Frohn, A. Klose, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 114, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 99.
- [8] H. J. Frohn, A. Klose, T. Schroer, G. Henkel, V. Buß, D. Opitz, R. Vahrenhorst, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4884.
- [9] Kristallstrukturanalyse: Siemens-P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Graphitmonochromator, Drehanodengenerator, Szintillationszähler, 150 K, empirische Absorptionskorrekturen, SHELX97-Programme, Direkte Methoden, Kleinst-Quadrat-Verfeinerung ( $F^2$ ), ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter, C<sub>13</sub>H<sub>2</sub>F<sub>16</sub>Cl<sub>3</sub>AsXe<sub>2</sub>, Formelgewicht 906.02, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 8.391(2)$ ,  $b = 20.588(5)$ ,  $c = 13.541(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.55(2)^\circ$ ,  $V = 2323.99 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.589 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 4.804 \text{ mm}^{-1}$ , Transmissionsbereich 0.280–0.229, Kristalldimensionen ca.  $0.52 \times 0.24 \times 0.19 \text{ mm}$ ,  $\omega$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$  ( $+h, +k, \pm l$ ), 4602 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R1 = 0.0513$  für 3536 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR2(F^2) = 0.1238$  (alle Daten), 318 Variable, alle Schweratome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-121788“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] J. Grebe, G. Geiseler, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1999**, 54, 77.
- [11] K. H. Boswijk, J. van der Heide, A. Vos, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1956**, 9, 274.
- [12] G. B. Carpenter, S. M. Richards, *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 360.
- [13] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.

## Eine neuartige photochemische Umlagerung von Styrylfuranen\*

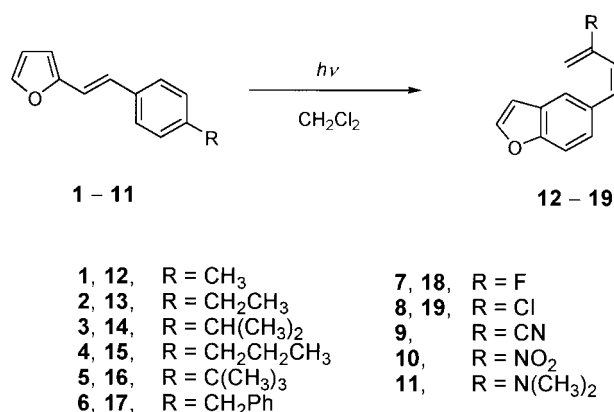
Tong-Ing Ho,\* Jin-Yi Wu und Shun-Li Wang

Umlagerungen gehören zu den verbreitetsten Reaktionen und können sowohl ausgehend vom Grundzustand als auch von einem angeregten Zustand auftreten.<sup>[1]</sup> Die photochemischen Eigenschaften von stilbenartigen Verbindungen sind gut dokumentiert,<sup>[2–4]</sup> und zu deren wichtigsten Reaktionen zählen die *cis-trans*-Isomerisierung, Exciplexreaktionen, Additionen und die oxidative Cyclisierung zu Phenanthren. Der

Mechanismus der oxidativen Cyclisierung beinhaltet einen photochemisch erlaubten konrotatorischen Sechsen-Elektronen-Prozeß unter Bildung eines *trans*-Dihydrophenanthren-Zwischenprodukts,<sup>[4b]</sup> dessen Oxidation liefert dann das Phenanthren. Von Styrylfuran ist ebenfalls bekannt, daß es photochemisch isomerisiert und in Gegenwart von Sauerstoff oder Iod cyclisiert [Gl. (1)].<sup>[5]</sup>



Wir stellten die *para*-substituierten Styrylfurane **1–11** her und beschreiben hier eine neuartige Gerüstumlagerung von Styrylfuranen (Schema 1). Die Ausgangsverbindungen wurden aus 2-Furaldehyd und dem jeweiligen Benzylchlorid



Schema 1. Photochemische Umlagerung der Styrylderivate **1–11**.

durch Wittig-Reaktion hergestellt. Bei Bestrahlung von mit N<sub>2</sub> entgastem *p*-Methylstyrylfuran **1** ( $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) in einem Rayonet-Reaktor (4 h, 350 nm) wurde 5-(3-Methylbuta-1,3-dienyl)benzo[*b*]furan **12** als einziges Produkt erhalten (96 % Ausbeute).<sup>[6]</sup> Die 3-substituierte 1,3-Butadienylgruppe von **12** konnte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch anhand der Signale bei  $\delta = 6.53$  (d,  $J = 12.2 \text{ Hz}$ ,  $-\text{CH}=\text{}$ ),  $6.17$  (d,  $J = 12.2 \text{ Hz}$ ,  $=\text{CH}-$ ) und  $5.00$  (m,  $=\text{CH}_2$ ) eindeutig identifiziert werden. Die Ausbeuten dieses neuen Typs photochemischer Umlagerungen einer Reihe von Styrylfuranen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.<sup>[7]</sup> Die Ausbeuten an isolierten

Tabelle 1. Chemische Ausbeuten der photochemischen Reaktionen von **1–8** bei 350 nm in Dichlormethan.

Reaktant	<i>t</i> [h]	Produkt	Umsatz [%]	Ausb. [%]
<b>1</b>	4	<b>12</b>	84	96 <sup>[b]</sup>
<b>2</b>	3	<b>13</b>	81	81 <sup>[a]</sup>
<b>3</b>	4	<b>14</b>	94	85 <sup>[a]</sup>
<b>4</b>	3	<b>15</b>	90	82 <sup>[a]</sup>
<b>5</b>	4	<b>16</b>	89	88 <sup>[c]</sup>
<b>6</b>	3	<b>17</b>	81	95 <sup>[d]</sup>
<b>7</b>	4	<b>18</b>	63	67 <sup>[a]</sup>
<b>8</b>	64	<b>19</b>	62	52 <sup>[e]</sup>

[a] Ausschließlich *Z*-Isomer. [b] *Z*:*E* = 89:11. [c] *Z*:*E* = 84:16. [d] *Z*:*E* = 95:5. [e] *Z*:*E* = 86:14.

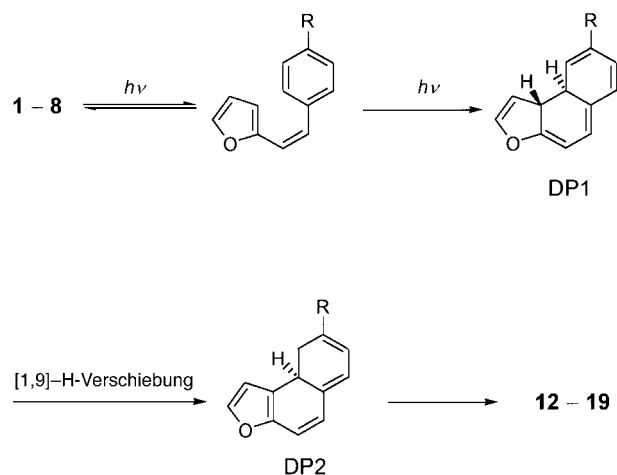
[\*] Prof. T.-I. Ho, J.-Y. Wu, S.-L. Wang  
National Taiwan University  
Taipei, Taiwan (R.O.C.)  
Fax: (+886) 2-3636359  
E-mail: hall@chem50.ch.ntu.edu.tw

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom National Science Council der Republik China (Taiwan) gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

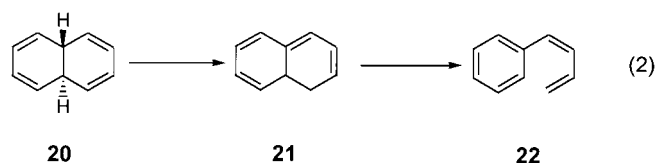
Produkten sind recht gut. In den meisten Fällen wurde nur das *Z*-Isomer erhalten. Eine längere Photolyse des *Z*-Isomers führte zu einer Mischung aus *Z*- und *E*-Isomer, in der das *Z*-Isomer allerdings dominiert. Die *Z*-Form ist also das primäre Photoprodukt. Die Reaktion kann nicht mit dem Triplett-querencher *trans*-1,3-Pentadien abgebrochen werden.<sup>[8]</sup> Sowohl mit Substraten, die stark elektronenziehende Substituenten tragen (**9**, **10**), als auch mit solchen mit stark elektronenschiebenden (**11**) läuft die Reaktion in Dichlormethan selbst nach längerer Photolyse (64 h) nicht ab. Die Ausbeute der Reaktion zum Fluorderivat **18** ist mäßig, beim Chlorderivat **19** beträgt sie nur 52%.

Die Bestrahlung von **1–11** in Gegenwart von Sauerstoff oder Iod führte zu den Produkten der oxidativen Cyclisierung [Gl. (1)]. Die Gerüstumlagerungen traten nur ein, wenn die Photolyse in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt wurde. Eine einleuchtende Erklärung für diese Photoreaktion ist in Schema 2 gezeigt. Die Reaktion geht von den stabilsten, helikalen Konformeren von *cis*-**1–cis**-**8** aus, die in einer

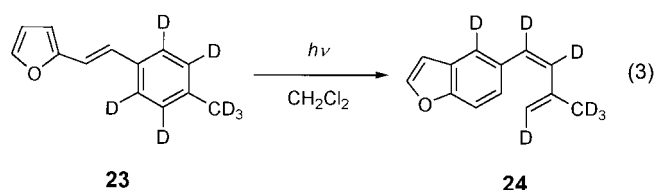


Schema 2. Mechanismus der photochemischen Umlagerung der Styrylfurane **1–8**.

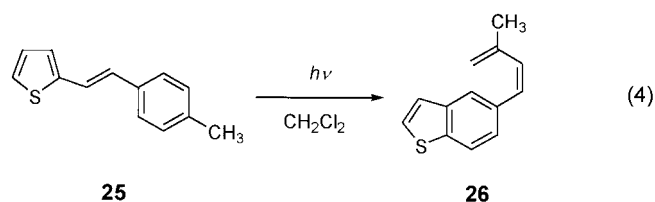
photochemischen konrotatorischen Sechs-Elektronen-Photocyclisierung zum *trans*-verknüpften Dihydrophenanthren-Zwischenprodukt<sup>[10]</sup> DP1 reagieren. Eine anschließende [1,9]-H-Verschiebung liefert das Dihydrophenanthren DP2. Es folgt eine elektrocyclische Sechs-Elektronen-Ringöffnung,<sup>[9]</sup> die durch die Rearomatisierung der Benzofuraneinheit in DP2 eingeleitet wird, unter Bildung der Endprodukte **12–19**. Versuche zur Isolierung der Zwischenprodukte DP1 und DP2 waren erfolglos, wenngleich es Beispiele für den erfolgreichen Abgang des Dihydrophenanthren-Zwischenprodukts gibt.<sup>[10]</sup> Ein Beispiel<sup>[11]</sup> für die analoge Umwandlung eines entsprechenden Dihydronaphthalins ist die von **21** in der thermischen Reaktion von *trans*-9,10-Dihydronaphthalin **20** zu *cis*-1-Phenylbuta-1,3-dien **22** [Gl. (2)].



Einer semiempirischen Berechnung (PM3) der Geometrie von DP1 zufolge sind sich das übertragene Wasserstoffatom und die Kohlenstoffatome von DP1 bei der [1,9]-H-Verschiebung räumlich recht nahe (2.68 Å). Der Abstand im entsprechenden Dihydrophenanthren-Zwischenprodukt ist etwas größer (2.71 Å). Das Sauerstoffatom im Furanring könnte die Acidität des Wasserstoffatoms erhöhen, was für die [1,9]-H-Verschiebung notwendig ist. Um diesen Vorgang zu untersuchen, stellten wir 2-[2-[2,3,5,6-Tetradeutero-4-(trideuteromethyl)phenyl]vinyl]furan **23**<sup>[12]</sup> her. Dessen Photolyse in Dichlormethan mit Licht der Wellenlänge 350 nm lieferte 4-Deutero-5-[1,2,4-trideutero-3-(trideuteromethyl)buta-1,3-dienyl]benzo[*b*]furan **24**<sup>[13]</sup> in 95% Ausbeute (*Z:E* = 19:1) [Gl. (3)]. Die Konfiguration von **24** wurde nicht bestimmt; unter der Annahme, daß die electrocyclische Ringöffnung ein photochemischer, konrotatorischer Prozeß ist, müßte das terminale Deuteriumatom *cis* zur CD<sub>3</sub>-Gruppe stehen.



Die hier beschriebene neuartige und effiziente photochemische Umlagerung ist sowohl unter mechanistischen als auch unter präparativen Gesichtspunkten<sup>[14]</sup> interessant. Der Mechanismus beinhaltet eine konrotatorische Photocyclisierung, eine neuartige [1,9]-H-Verschiebung und eine laterale Ringöffnung. Im Unterschied zum Stilbensystem könnte das Furan-sauerstoffatom zu einer höheren Acidität des Wasserstoffatoms führen, wodurch dann die [1,9]-H-Verschiebung eingeleitet wird. Wir haben auch die Photolyse von *p*-Methylstyrylthiophen **25** untersucht und dabei 5-(3-Methylbuta-1,3-dienyl)benzo[*b*]thiophen **26**<sup>[15]</sup> in 63% Ausbeute isoliert [Gl. (4)]. Diese neuartige Umlagerung wird, wie wir



annehmen, durch ein Heteroatom eingeleitet, und es ist davon auszugehen, daß es weitere Reaktionen dieser Art gibt.

Eingegangen am 11. Januar 1999 [Z12888]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2558–2560

**Stichwörter:** Heterocyclen • Isomerisierungen • Photochemie • Umlagerungen

[1] H. E. Zimmerman in *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 3 (Hrsg.: P. de Mayo), Academic Press, New York, **1980**, S. 131–166.

[2] a) G. Kaupp, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 245–277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 243–275; b) J. Saltiel, J. L. Charlton in *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 3 (Hrsg.: P. de Mayo), Academic

- Press, New York, **1980**, S. 25–89; c) D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415–436; d) G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt, C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3197–3217; e) G. S. Hammond, N. J. Turro, *Science* **1963**, *142*, 1541–1553; f) F. D. Lewis, A. M. Bedell, R. E. Dykstra, J. E. Elbert, I. R. Gould, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8055–8064; g) R. A. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1439–1441; h) D. Schulte-Frohlinde, H. Blume, H. Gusten, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2486–2491; i) H. Gusten, D. Schulte-Frohlinde, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 402–406.
- [3] F. D. Lewis, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 152–158.
- [4] a) F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Org. React.* **1980**, *30*, 1; b) F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3094–3102; c) M. V. Sargent, C. J. Timmons, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5544–5552; d) F. B. Mallory, J. T. Gordon, C. S. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 828–829; e) W. M. Moore, D. D. Morgan, F. R. Stermitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 829–830.
- [5] a) C. E. Loader, C. J. Timmons, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1677–1681; b) B. Antelo, L. Castedo, J. Delamano, A. Gómez, C. López, G. Tojo, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1188–1189; c) G. Karminski-Zamola, L. Fišer-Jakic, K. Jakopcic, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1329–1335; d) K. Oda, H. Tsujita, M. Sakai, M. Machida, *Heterocycles* **1996**, *42*, 121–124; e) G. Karminski-Zamola, M. Bajic, *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 1325–1333.
- [6] Die photochemische Reaktion wurde in einer entgasten Dichlormethanolösung in einer Pyrex-Röhre in einem Rayonet-Reaktor (350 nm) bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Produkt **12** wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel isoliert. Keine weiteren Nebenprodukte wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch im Rohprodukt festgestellt. **12**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.59 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.52 (d, *J* = 0.8 Hz, 1 H), 7.40 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.27 (dd, *J* = 1.7, 8.5 Hz, 1 H), 6.72 (dd, *J* = 0.8, 2.2 Hz, 1 H), 6.53 (d, *J* = 12.2 Hz, 1 H), 6.17 (d, *J* = 12.2 Hz, 1 H), 5.02–4.97 (m, 2 H), 1.70 (s, 3 H); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 154.0, 145.2, 142.1, 132.7, 132.1, 129.5, 127.1, 125.4, 121.3, 116.9, 110.6, 106.6, 22.1; MS (70 eV, EI): *m/z* (%): 184 (67) [*M*<sup>+</sup>], 169 (100) [*M*<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 155 (59), 141 (89), 115 (39), 105 (41), 91 (26), 77 (26); HR-MS: ber. für C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O: 184.0888; gef.: 184.0882.
- [7] Spektroskopische Daten der Verbindungen **13**–**18** und (*E*)-**19**: **13**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.58–7.57 (m, 2 H), 7.39 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.32 (dd, *J* = 1.6, 8.5 Hz, 1 H), 6.71 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 6.50 (d, *J* = 12.3 Hz, 1 H), 6.10 (d, *J* = 12.3 Hz, 1 H), 4.98 (s, 2 H), 2.10 (q, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 1.01 (t, *J* = 7.4 Hz, 3 H); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 154.0, 147.7, 145.1, 132.6, 131.2, 129.7, 127.2, 125.4, 121.3, 113.5, 110.8, 106.6, 28.8, 12.8. – **14**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.63 (s, 1 H), 7.58 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.38 (s, 2 H), 6.71 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 6.50 (d, *J* = 12.4 Hz, 1 H), 6.07 (d, *J* = 12.4 Hz, 1 H), 4.95 (s, 2 H), 2.41 (sept, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 1.12 (d, *J* = 6.8 Hz, 6 H); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 154.0, 151.6, 145.1, 132.4, 130.4, 130.0, 127.3, 125.4, 121.3, 111.5, 110.8, 106.6, 34.0, 21.7. – **15**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.59–7.56 (m, 2 H), 7.39 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.33 (dd, *J* = 1.6, 8.5 Hz, 1 H), 6.71 (dd, *J* = 0.7, 2.2 Hz, 1 H), 6.49 (d, *J* = 12.3 Hz, 1 H), 6.07 (d, *J* = 12.3 Hz, 1 H), 5.00–4.96 (m, 2 H), 2.08 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 1.54–1.35 (m, 2 H), 0.83 (t, *J* = 7.4 Hz, 3 H); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 154.0, 146.0, 145.1, 132.5, 131.1, 129.7, 129.5, 127.2, 125.4, 121.3, 114.7, 110.7, 106.6, 38.2, 21.5, 13.8. – **16**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.66 (m, 1 H), 7.55 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.45 (dd, *J* = 1.8, 8.6 Hz, 1 H), 7.35 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H), 6.64 (dd, *J* = 0.8, 2.2 Hz, 1 H), 6.50 (d, *J* = 12.4 Hz, 1 H), 6.17 (dd, *J* = 1.3, 12.4 Hz, 1 H), 4.97–4.93 (m, 2 H), 1.18 (s, 9 H); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 153.9, 153.7, 145.0, 132.3, 129.9, 129.8, 127.2, 125.5, 121.4, 111.3, 110.7, 106.6, 35.9, 29.3. – **17**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.57 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.50 (s, 1 H), 7.38 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.17–7.29 (m, 4 H), 7.09 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 6.69 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 6.49 (d, *J* = 12.3 Hz, 1 H), 6.07 (d, *J* = 12.3 Hz, 1 H), 5.09 (s, 1 H), 4.96 (s, 1 H), 3.40 (s, 2 H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 154.1, 145.2, 145.1, 139.4, 132.4, 130.5, 130.3, 129.0, 128.2, 127.3, 126.1, 125.3, 121.3, 116.6, 110.8, 106.6, 42.5. – **18**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.61–7.58 (m, 2 H), 7.42 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.28 (td, *J* = 2.1, 8.5 Hz, 1 H), 6.73 (dd, *J* = 0.9, 2.1 Hz, 1 H), 6.64 (d, *J* = 12.6 Hz, 1 H), 5.93 (dd, *J* = 12.6, 26.2 Hz, 1 H), 4.75 (ddd, *J* = 1.2, 2.7, 16.4 Hz, 1 H), 4.56 (dd, *J* = 2.7, 47.4 Hz, 1 H). – (*E*)-**19**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.66 (s, 1 H), 7.61 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.46 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 7.41 (dd, *J* = 1.5, 8.7 Hz, 1 H), 7.09 (d, *J* = 15.3 Hz, 1 H), 6.80 (d, *J* = 15.3 Hz, 1 H), 6.75 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 5.46 (s, 1 H), 5.42 (s, 1 H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 155.1, 145.7, 138.8, 133.7, 131.1, 127.9, 124.5, 123.4, 120.0, 115.2, 111.7, 106.7.
- [8] R. E. Kellogg, W. T. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4230–4234.
- [9] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, New York, **1970**.
- [10] T. D. Doyle, W. R. Benson, N. Filipescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3262–3267.
- [11] E. E. Van Tamelen, T. L. Burkoth, R. H. Greeley, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6120–6129.
- [12] **23**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.39 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.02 (d, *J* = 16.2 Hz, 1 H), 6.84 (d, *J* = 16.2 Hz, 1 H), 6.41 (dd, *J* = 1.9, 3.1 Hz, 1 H), 6.32 (d, *J* = 3.1 Hz, 1 H).
- [13] **24**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.59 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.39 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.26 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H), 6.72 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 5.01 (s, 1 H).
- [14] A. R. Katritzky, L. Serdyuk, L. Xie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 1059–1064.
- [15] **26**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.74 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 7.72 (s, 1 H), 7.37 (d, *J* = 5.6 Hz, 1 H), 7.32 (dd, *J* = 1.6, 8.3 Hz, 1 H), 7.25 (d, *J* = 5.6 Hz, 1 H), 6.52 (d, *J* = 12.3 Hz, 1 H), 6.19 (d, *J* = 12.3 Hz, 1 H), 5.03 (s, 1 H), 4.98 (s, 1 H), 1.71 (s, 3 H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 142.0, 139.4, 138.2, 134.1, 132.7, 129.3, 126.5, 125.4, 123.8, 123.7, 121.7, 117.0, 22.2.

## Enantioselektive Synthese von atropisomeren Amidon durch dynamische Racematspaltung: thermodynamische Kontrolle mit einem aus Prolin erhaltenen Diamin als Auxiliär\*\*

Jonathan Clayden\* und Lai Wah Lai

Enantiomerenreine Atropisomere werden als chirale Liganden in metallaktivierten asymmetrischen Reaktionen intensiv eingesetzt. Sie werden für praktische Zwecke im allgemeinen durch Racematspaltung und nicht durch enantioselektive Synthese erhalten.<sup>[1, 2]</sup> Während zahlreiche brauchbare enantioselektive Wege zu atropisomeren Biarylen existieren,<sup>[3]</sup> ist die enantioselektive Synthese von Nicht-Biaryl-Atropisomeren<sup>[4]</sup> ein unerforschtes Gebiet. Enantiomerenreine Anilide sind aus natürlich vorkommenden chiralen Verbindungen abgeleitet worden;<sup>[5, 6]</sup> andere enantiomerenreine Nicht-Biaryl-Atropisomere waren durch Racematspaltung zugänglich – entweder klassisch,<sup>[7, 8]</sup> durch Chromatographie an einer chiralen stationären Phase<sup>[9–11]</sup> oder kinetisch.<sup>[12, 13]</sup> Die einzig wirklich enantioselektive Synthese von Nicht-Biaryl-Atropisomeren ist die von Koide und Uemura.<sup>[14]</sup> Sie nutzten die Desymmetrisierung eines Arentricarbonylchromkomplexes, um aromatische Amide mit ähnlicher Struktur wie **1** (siehe Schema 1) in enantiomerenreiner Form zu synthetisieren.

Wir beschreiben hier die enantioselektive Synthese der atropisomeren aromatischen Amide **1**, von denen wir bereits

[\*] Dr. J. P. Clayden, L. W. Lai  
Department of Chemistry, University of Manchester  
Oxford Road, Manchester M139PL (Großbritannien)  
Fax: (+44) 161-275-4939  
E-mail: j.p.clayden@man.ac.uk

[\*\*] Wir danken dem EPSRC und GlaxoWellcome für einen CASE Award (für L.W.L.), Dr. A. Craven für hilfreiche Diskussionen und Dr. M. Helliwell für die Röntgenstrukturanalyse von **6** (R = *i*Pr).