

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]

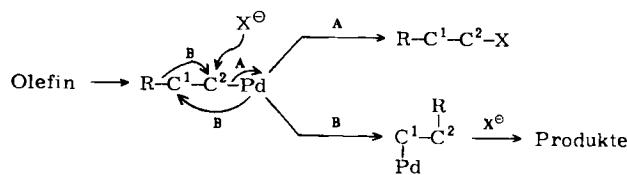
- [1] A. Aigner, F. Vögtle, S. Franken, H. Puff, *Chem. Ber.* **118** (1985), im Druck.
- [2] Übersicht: W. H. Laarhoven, W. J. C. Prinsen, *Top. Curr. Chem.* **125** (1984) 63.
- [3] Literaturhinweise: K. Mislow, J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3319; K. Meurer, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* (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*

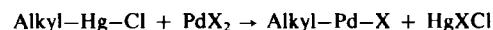
Die oxidative Spaltung der Kohlenstoff-Palladium-Bindung ist ein wichtiger Reaktionsschritt in vielen Pd-katalysierten Umsetzungen^[11]. Das Oxidationsmittel – häufig CuCl₂ oder Pb(OAc)₄^[2] – schwächt die C–Pd-Bindung, so daß der Palladiorest eine gute Abgangsgruppe wird^[3]. Das organische Endprodukt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



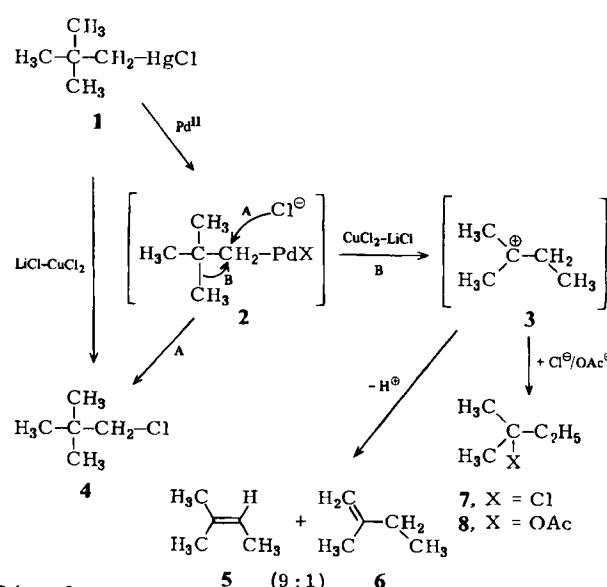
Schema 1.

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.

durch die in-situ-Bildung des Palladium- σ -Komplexes 2 ein völlig anderes Produktspektrum (Schema 2). Neben Neopentylchlorid 4 (Direktsubstitution, Weg A) werden die Methylbutene 5 und 6 sowie das Chlorid und das Acetat 7 bzw. 8 gefunden (Weg B).

Der Einfluß von LiCl auf die CuCl₂-Oxidation von 2 ist aus Tabelle 1 ersichtlich. In den Pd-katalysierten Reaktionen überwiegt der Anteil an umgelagerten Produkten. Dies kann auf die intermediäre Bildung des Kations 3 zurückgeführt werden. Mit Erhöhung des LiCl-Anteils erhöht sich auch der an unumgelagertem Neopentylchlorid 4 (Reaktion mit S_N2-Charakter).

Bei den umgelagerten Verbindungen 7 und 8 überwiegt bei niedrigen Chloridkonzentrationen die Acetoxyverbindung 8 ein wenig. Ein ähnlicher Trend wurde schon bei der katalytischen Oxidation von Ethylen in Essigsäure beobachtet^[11, 12].

Tabelle 1. Pd(OAc)₂-katalysierte Umsetzung von Neopentylquecksilberchlorid 1 in Gegenwart von CuCl₂-LiCl-HOAc [a].

Konzentration [mol/L]	CuCl ₂	Produktverhältnis [b, c]		
		4	7	8
5	12.5	3	:	1
5	2.5	2	:	5
				1

[a] 5 mL 90proz. HOAc; 0.5 mol/L 1, 0.02 mol/L Pd(OAc)₂, 45–50°C, 42 h.

[b] GC-Analyse (SE-30). Die Verbindungen 4, 7 und 8 wurden aus der Reaktionslösung mit Pentan extrahiert und durch Kugelrohr-Destillation zum Teil getrennt. Die Produkte wurden durch 200 MHz-¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. [c] 2-Methyl-2-butene 5 und 2-Methyl-1-butene 6 konnten durch ¹H-NMR-Spektroskopie identifiziert werden (Verhältnis 9 : 1). Ihr Anteil am Produktgemisch konnte jedoch nicht bestimmt werden.

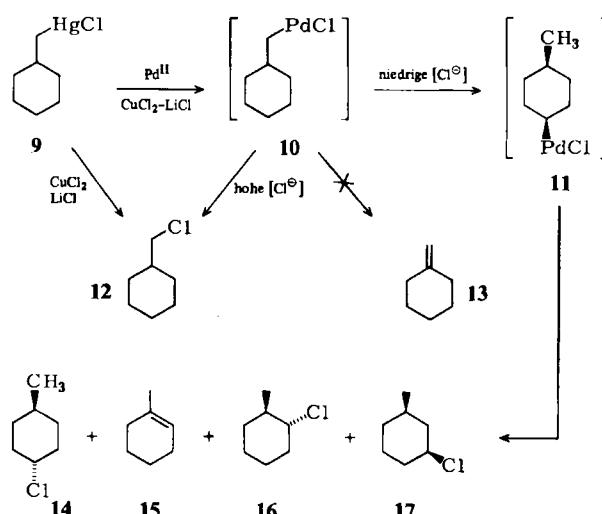
Ist R' in R'-CH₂-Metall eine alicyclische Gruppe, z. B. wie in 9 Cyclohexyl, sind neben der Direktsubstitution eine β -Eliminierung und mehrere Umlagerungsprozesse möglich (Alkylwanderung, Hydridverschiebung). Wie aus Schema 3 und Tabelle 2 hervorgeht, wird auch bei der Umsetzung von 9 mit PdCl₂-CuCl₂-LiCl eine Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von der LiCl-Konzentration beobachtet. Überraschenderweise entstehen praktisch keine Produkte der Eliminierung, die hier wegen der Nachbarschaft von tertiärem Wasserstoff und Metallatom sogar begünstigt sein sollte. Auch Chlorcycloheptan, das Produkt einer Alkylwanderung^[13], konnte nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 2. PdCl₂-katalysierte Umsetzung von Cyclohexylmethylquecksilberchlorid 9 mit CuCl₂-LiCl-HOAc [a].

LiCl-Konzen- tration [mol/L]	Produktverhältnis [b]					nicht identi- fiziert
	12	15	16	17	14	
1.66	44	5	3	5	8	35
0.66	11	Spuren	2	12	28	47
0.33	4	—	3	13	41	39
—	1	—	—	5	74	20

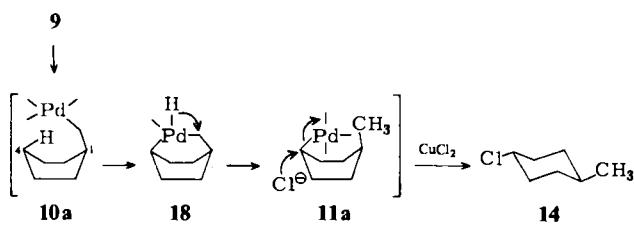
[a] 5 mL 90proz. HOAc; 0.33 mol/L 9, 0.66 mol/L CuCl₂, 0.013 mol/L PdCl₂, 3 mL 90proz. HOAc, 45–48°C, 70 h. [b] GC-Analyse: Glaskapillarsäule (25 m) CW-20M, Temperaturregime 80–120°C mit 4°C/min, 1 bar H₂. Wir danken Dr. G. Mallet, Faculté de St.-Jérôme, Marseille, für Hilfe bei den GC-Analysen. Ausbeuten an isolierten Produkten: 50–60% (bezogen auf C₆H₁₃Cl). Die Reaktionsprodukte wurden durch Vergleich ihrer ¹H-NMR-Spektren mit denen authentischer Verbindungen (dargestellt durch Chlorierung der entsprechenden Alkohole mit PPh₃/CCL₄) identifiziert [13]. Eine größere Zahl von Nebenprodukten wurde nicht identifiziert.

Das in Abwesenheit von LiCl fast ausschließlich entstehende 1-Chlor-4-methylcyclohexan 14 (74%) kann auf zwei Wegen gebildet werden: Es könnte, wie von Henry^[14]



Schema 3.

im Falle von Palladiierungsreaktionen an deuteriertem Cyclohexen vorgeschlagen, durch eine Folge von Eliminierungs-Additionsreaktionen (von Pd–H) sowie eine abschließende Chlorierung entstanden sein. Die Abwesenheit von Eliminierungsprodukten sowie die hohe Regio- und Stereoselektivität der Reaktion sind mit einem derartigen Mechanismus jedoch kaum vereinbar. Dagegen führt eine transanulare 1,5-Wasserstoffwanderung über ein Palladabicyclooctan wie 18 zu 11a (Schema 4). Die *trans*-Konfiguration in 14 ist dann das Resultat des normalen^[15] Ablaufs der katalysierten CuCl₂-Oxidation der C–Pd-Bindung (Konfigurationsumkehr, 11a → 14).



Schema 4.

Obwohl auch das 1,2-Isomer 16 (*trans*) und das 1,3-Isomer 17 (*cis*) gebildet werden, ist 14 des Hauptproduktes der Umlagerung und somit der Angriff auf die „para“-C⁴–H-Gruppe die günstigste Reaktion. Die C–H-Abstraktion verläuft demnach über einen cyclischen siebengliedrigen Übergangszustand und unterscheidet sich von der lange bekannten radikalischen C–H-Aktivierung, der Hofmann-Löffler-Freytag-Reaktion^[16] (sechsgliedriger Übergangszustand).

Seit wenigen Jahren wird die C–H-Aktivierung in Alkanen mit Übergangsmetallverbindungen intensiv untersucht^[17]. Es erschien daher interessant zu prüfen, inwieweit die hier diskutierte Reaktion auf *n*-Alkane übertragbar ist. Vorläufige Versuche zeigen, daß bei der Oxidation von *n*-C₈H₁₇HgCl mit PdCl₂-CuCl₂-HOAc hauptsächlich die Produkte einer 1,2-Hydridverschiebung entstehen (C₆H₁₃CHX–CH₃, X = Cl, OAc). Ob die Pd–Cu-katalysierte Funktionalisierung von C–H-Gruppen auch auf

komplexere Systeme (z. B. Steroide) übertragen werden kann, bleibt zu untersuchen.

Eingegangen am 26. September,
in veränderter Fassung am 17. Dezember 1984 [Z 1008]

- [1] J. E. Bäckvall, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 335; G. W. Daub, *Prog. Inorg. Chem.* 22 (1977) 409.
- [2] P. M. Henry: *Palladium Catalysed Oxidation of Hydrocarbons*, Academic Press, New York 1980; J. E. Bäckvall, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2225; *ibid.* 1977, 467; A. Heumann, M. Reglier, B. Waegell, *Angew. Chem. 91* (1979) 924, 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 866, 867.
- [3] P. K. Wong, J. K. Stille, *J. Organomet. Chem.* 70 (1974) 121.
- [4] J. Smidt, *Chem. Ind. London* 1962, 54.
- [5] W. C. Baird, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 2411; F. Chauvet, A. Heumann, B. Waegell, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4393.
- [6] T. Sasaki, K. Kanematsu, A. Kondo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1976, 2516; B. Boontanonda, R. Grigg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 583; Y. Ito, H. Aoyama, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4519; A. Heumann, M. Reglier, B. Waegell, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1971.
- [7] R. M. Giddings, D. Whittaker, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4077.
- [8] J. E. Bäckvall, R. E. Nordberg, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 393.
- [9] H. Stangl, R. Jira, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3589.
- [10] P. de Mayo: *Molecular Rearrangements, Part I*, Interscience Publishers, New York 1963.
- [11] D. Clark, P. Hayden, R. D. Smith, *Discuss. Faraday Soc.* 46 (1968) 98.
- [12] P. M. Maitlis: *The Organic Chemistry of Palladium*, Vol. II, Academic Press, New York 1979, S. 99.
- [13] Vgl. auch H. J. Schneider, V. Hoppen, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3866; M. Monnier, J. P. Aycard, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 1257. Wir danken den Autoren der letztgenannten Arbeit für eine Probe von 16.
- [14] P. M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 673.
- [15] J. E. Bäckvall, B. Åkermark, S. O. Ljunggren, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2411.
- [16] M. E. Wolff, *Chem. Rev.* 63 (1963) 55; O. E. Edwards, G. Benrath, J. Dixon, J. M. Paton, D. Vocelle, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 2123.
- [17] Vgl. dazu: G. W. Parshall, *Catalysis I* (1977) 335, W. D. Jones, F. J. Ferher, *Organometallics* 2 (1983) 562; P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6491.

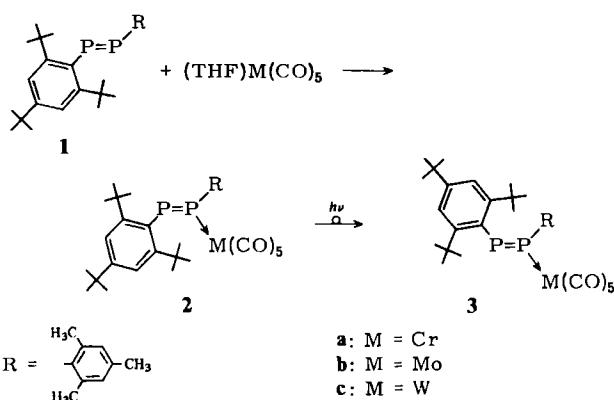
E→*Z*-Photoisomerisierung von metallkomplexierten Diphosphenen**

Von Masaaki Yoshifuji*, Takashi Hashida,
Naoki Inamoto, Ken Hirotsu*, Teruhisa Horiuchi,
Taiichi Higuchi, Keiji Ito und Shigeru Nagase*

Die Chemie der Übergangsmetallkomplexierten Diphosphene hat sich in letzter Zeit sehr schnell entwickelt. Wir konnten nun Pentacarbonylchrom(0)-, -molybdän(0)- und wolfram(0)-Komplexe **2a–c** von (*E*)-Mesityl-2,4,6-tri-*tert*-butylphenyldiphosphen **1** herstellen und charakterisieren (THF = Tetrahydrofuran). Übergangsmetallkomplexe mit (*Z*)-konfigurierten Diphosphorverbindungen, die formale PP-Doppelbindungen enthalten, sind erst seit kurzem bekannt^[1]. Wir berichten über die erste Photoisomerisierung von (*E*)-Diphosphenen in den Pentacarbonylmakomplexen **2**.

[*] Dr. M. Yoshifuji, T. Hashida, Prof. Dr. N. Inamoto
Department of Chemistry, Faculty of Science
The University of Tokyo, Hongo, Tokyo 113 (Japan)
Dr. K. Hirotsu, T. Horiuchi, Prof. Dr. T. Higuchi
Department of Chemistry, Faculty of Science
Osaka City University, Sumiyoshi, Osaka 558 (Japan)
Prof. Dr. S. Nagase, K. Ito
Department of Chemistry, Faculty of Education
Yokohama National University, Yokohama 240 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise vom Ministry of Education, Science and Culture of Japan und der Kurata Foundation unterstützt. Wir danken dem Crystallographic Research Center, Institute for Protein Research, Osaka University, für Computer-Berechnungen. Alle ab-initio-Berechnungen wurden im Computer Center des Institute for Molecular Science, Japan, mit IMSPAC (WF10-9) und GAUSSIAN 80 (WF10-25)-Programmen ausgeführt.



In einem typischen Experiment wurden 13.7 mg (0.022 mmol) **2a** in 5.0 mL Hexan gelöst und mit einer 100W-W-Mitteldruck-Quecksilberlampe 15 min bei 0 °C bestrahlt. Dabei entstand fast quantitativ das (*Z*)-Isomer **3a**. Es wurde durch Chromatographie an Silicagel bei Raumtemperatur und Umkristallisation aus Pentan gereinigt. In ähnlicher Weise ergaben der Molybdän- **2b** und der Wolframkomplex **2c** bei der Bestrahlung **3b** bzw. **3c**. Nach den ³¹P-NMR-Spektren nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe Cr > Mo > W ab. Die FD-MS-Befunde vor und nach der Bestrahlung waren gleich^[2].

Weder **2a** noch **1**, R=2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl^[3] statt Mesityl, lagerten sich bei mehrstündigem Rückflußerhitzen in CDCl₃ um; durch Laser-Bestrahlung des letztgenannten Diphosphens bei niedriger Temperatur entstand ein *E/Z*-Gleichgewichtsgemisch^[4].

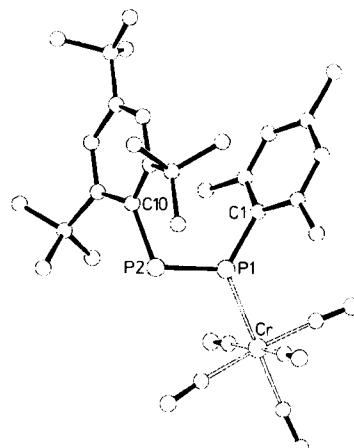


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. P1/C, *a* = 18.234(1), *b* = 9.760(1), *c* = 20.971(1) Å, β = 114.72(1)°, *Z* = 4; Mo_{Kα}-Strahlung, λ = 0.7107 Å, *R* = 0.072 für 2709 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Wichtige Bindungslängen und -winkel sowie Diederwinkel: P1-P2 2.039(3), P1-Cr 2.354(2) Å; Cr-P1-P2 116.3(1), Cr-P1-C1 124.9(3), P2-P1-C1 118.7(3), P1-P2-C10 109.6(3)°; C1-P1-P2-C10 12.1(5)°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51177, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Struktur von **3a** wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt (Abb. 1). **3a** ist das erste Beispiel eines (*Z*)-Diphosphens als Ligand in einem einkernigen Carbonylmetallkomplex. P1, P2, Cr und C1 sind coplanar; der Diederwinkel C1-P1-P2-C10 beträgt 12.1°. Die P1-Cr-Bindung (2.354 Å) ist kürzer als in Pentacarbonyl(triphenylphosphor)chrom (2.422 Å)^[5].