

- 30 (1974) 1127; Programm PIMM 82. Wir danken Prof. H. J. Lindner, Darmstadt, für diese Rechnungen.
- [4] a) R. Zahradnik, J. Michl, J. Koutecký, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 29 (1964) 1932; b) R. Zahradnik, J. Michl, *ibid.* 30 (1965) 520; c) R. Zahradnik, *Angew. Chem.* 77 (1965) 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 1039.
- [5] a) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3418; b) J. P. Gastmans, D. F. Gastmans, M. H. Mendes Ferraz, *Tetrahedron* 33 (1977) 2205; c) J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 2689; d) P. Yang, *Fenzi Kexue Yu Huaxue Yanjiu* 3 (1983) 25.
- [6] Benzoanellierte Derivate: a) J. Ipaktschi, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4403; b) R. H. Mitchell, F. Sondheimer, *ibid.* 1968, 2873; c) E. Müller, J. Heiss, M. Sauerbier, D. Streichfuss, R. Thomas, *ibid.* 1968, 1195; d) R. R. Houlston, W. Kemp, *ibid.* 1968, 4093; Naphthoanellierte Derivate: W. Kemp, I. T. Storie, C. D. Tulloch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1980, 2812.
- [7] 6,12-Dihydroxycyclohepta[a]phenalen-Dikation: S. Kuroda, Y. Fukuyama, T. Tsuchida, E. Tanaka, S. Hirooka, *Angew. Chem.* 97 (1985) 770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 757.
- [8] L. T. Scott, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 882; L. T. Scott, M. A. Minton, M. A. Kirms, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6311; L. T. Scott, W. R. Brunsvold, M. A. Kirms, I. Erden, *Angew. Chem.* 93 (1981) 282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 274.
- [9] H. O. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1003.
- [10] M. Regitz, *Synthesis* 1972, 351.
- [11] A. J. Anciaux, A. Demonceau, A. F. Noels, A. J. Hubert, R. Warin, P. Teyssié, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 873.
- [12] J. F. Muller, D. Cagniant, P. Cagniant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 4364; J. T. Craig, M. A. Pitt, K. W. Wan, A. D. Woolhouse, *Aust. J. Chem.* 25 (1972) 837; R. M. Pagni, M. Burnett, A. C. Hazell, *Tetrahedron Lett.* 1977, 163.
- [13] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysenwerte und passende spektroskopische Daten.
- [14] Es wurde darauf hingewiesen, daß „the systems in which the phenalene moiety has to accept a partial negative charge are very sensitive to oxidation“: H. Prinzbach, *Pure Appl. Chem.* 28 (1971) 281.
- [15] K. Komatsu, M. Fujimori, K. Okamoto, *Tetrahedron* 33 (1977) 2791.
- [16] W. von E. Doering, D. W. Wiley, *Tetrahedron* 11 (1960) 183; M. Neuenchwander, W. K. Schenk, *Chimia* 26 (1972) 194.
- [17] T. Nozoe, T. Mukai, K. Osaka, N. Shishido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 34 (1961) 1384; D. J. Bertelli, T. G. Andrew, Jr., P. O. Crews, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5286; M. Oda, Y. Kitahara, *Chem. Commun.* 1969, 352.
- [18] Diese Schlußfolgerung wird auch durch die Ergebnisse von Berechnungen gestützt, nach denen negative Partialladungen vor allem an C-4 ($q = 1.029$), C-6 (1.032) und C-7 (1.062) lokalisiert sind – in Einklang mit den entsprechenden ^{13}C -chemischen Verschiebungen.
- [19] Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in CH_3CN bei -50°C und mit $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ (0.1 M) als Leitsalz durchgeführt; Arbeitselektrode: Pt, Referenzelektrode: SCE. Die Peakabstände bei der 1., 2. und 3. Oxidationsstufe betragen 50, 110 bzw. 170 mV.
- [20] Die Beobachtung einer dritten Oxidationsstufe bei 1.08 V (irreversibel) könnte auf die Assoziation der Radikalkationen $\text{I}^{\bullet+}$ unter Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes zurückzuführen sein, der dann schwerer zu oxidieren sein sollte als $\text{I}^{\bullet+}$. Siehe M. Baier, J. Daub, A. Hasenhündl, A. Merz, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* 93 (1981) 196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 198.
- [21] E. S. Pysh, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2124.
- [22] D. C. Green, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1476.
- [23] Wenn Benzollösungen von 1 und TCNE unter Vakuum zusammengegeben werden, sind starke ESR-Signale zu beobachten.

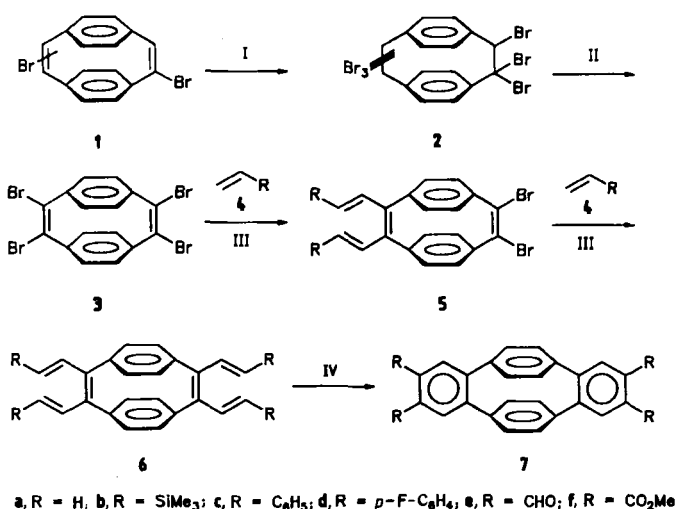
Ein einfacher, allgemeiner Zugang zu brückenanellierten [2.2]Paracyclophandienen**

Von Oliver Reiser, Stefan Reichow und Armin de Meijere*
Professor Klaus Hafner und Professor Emanuel Vogel
zum 60. Geburtstag gewidmet

Das an beiden Brücken benzoanellierte [2.2]Paracyclophandien 7a^[1] weist mit seinen beiden starr orthogonal

angeordneten Biphenyleinheiten nicht nur ungewöhnliche Strukturmerkmale auf, sondern läßt auch interessante chemische und physikalische Eigenschaften erwarten. Allerdings entstand bei der kürzlich mitgeteilten Synthese^[2] 7a in so mäßiger Ausbeute, daß eine breitere Untersuchung seines chemischen Verhaltens kaum möglich war^[3]. Wir berichten hier über erste Erfolge mit einem Synthesepplan, nach dem nicht nur die Stammverbindung 7a, sondern eine ganze Serie brückenanellierter [2.2]Paracyclophandiene mit wenig Aufwand erhalten werden kann.

Aus dem Gemisch der 1,1,9,9- und 1,1,10,10-Tetrabrom[2.2]paracyclophane^[4,5] sind durch Dehydrobromierung mit Kalium-*tert*-butylalkoholat (*t*BuOK) in *tert*-Butylmethylether (MTBE) die 1,9- und 1,10-Dibromdiene 1 gut zugänglich^[5]. Addition von Brom in geringem Überschuß (2.1 Äquiv.) ergab ein Gemisch der Hexabromide 2^[6] (71% Ausbeute), die bei der erneuten Dehydrobromierung (*t*BuOK, MTBE) glatt (56%) das 1,2,9,10-Tetrabrom[2.2]paracyclophandien 3 lieferten (Schema 1). Palladiumkataly-



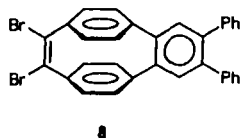
Schema 1. I: Br₂, CHCl₃, Δ. II: *t*BuOK, MTBE, 20°C. III (außer für a, b und 3): Pd(OAc)₂, Bu₄NBr, K₂CO₃, Dimethylformamid (DMF). IV: Pd/C (+ O₂) oder S, Xylol, Δ.

siert nach dem Muster der Heck-Reaktion^[7] in der Modifikation von T. Jeffery^[8] ließen sich die vier Vinyl-Bromatome in 3 bequem gegen eine Reihe von Alkenylsubstituenten austauschen (siehe Tabelle 1). Während die Kuppelung mit Styrol 4c, *p*-Fluorstyrol 4d und Acrylsäuremethylester 4f mit Kaliumcarbonat als Base in guten Ausbeuten ablief, erwies sich für die Umsetzung mit Trimethylvinylsilan 4b und dem leicht polymerisierenden Acrolein 4e Natriumhydrogencarbonat als besser geeignet. Trotzdem wurden unter den Reaktionsbedingungen (DMF, Bu₄NBr, NaHCO₃, Pd(OAc)₂, 40°C) die vinylischen Silylgruppen in 6b und wahrscheinlich auch schon in 4b zu einem erheblichen Teil abgespalten. Das dabei hauptsächlich gebildete Tetravinylderivat 6a ließ sich auch direkt – allerdings in schlechterer Ausbeute – durch Umsetzung von 3 mit Ethylen unter 5 bar Überdruck in einem Glasautoklaven gewinnen.

Bekanntlich läuft die Heck-Kuppelung besonders gut mit acceptorsubstituierten Olefinen ab^[7,9]. Darauf dürfte auch zurückzuführen sein, daß bei der schrittweisen Alkenylierung von 3 überwiegend die 1,2-Dialkenylderivate 5 als Zwischenstufe auftreten: Bei einer vorzeitig abgebrochenen Umsetzung mit Styrol 4c wurde nach Cyclisierung und Aromatisierung (siehe unten) ausschließlich das vicinale Dibromid 8 isoliert.

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. O. Reiser, S. Reichow
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie von den Firmen Hoechst AG, BASF AG, Hüls AG und E. Merck GmbH (Sachspenden) gefördert. O. R. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium. Für die Aufnahme der UV-Spektren von 7c und 9 danken wir Prof. Dr. W. Lütke, Göttingen.



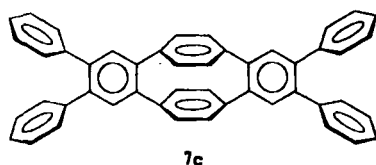
Gemäß den ^1H -NMR-Spektren sind die Doppelbindungen in den Seitenketten von **6c–f** durchweg *trans*-konfiguriert ($^3J = 15.2\text{--}15.6\text{ Hz}$). Durch Erhitzen mit Palladium/Aktivkohle unter Luftzutritt oder durch Erhitzen mit Schwefel trat bei allen Derivaten **6**, mit Ausnahme von **6e**, glatt 6π -Elektrocyclisierung und Aromatisierung zu den bisbenzoanellierten Produkten **7** ein (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Palladiumkatalysierte Vierfachkupplung von **3** zu Tetraalkenyl[2,2]paracyclophandien **6** [6] und deren Cyclisierung + Dehydrierung zu **7** [6].

R	6	Ausb. [%]	7	Ausb. [%]
	Bedingungen		Bedingungen	
a H	100°C (3 d)	— [a]	Pd/C (150°C)	14 [b]
b SiMe ₃	40°C (3 d)	—	Pd/C (150°C)	12 [b, c]
c C ₆ H ₅	70°C (2 d)	50	S (150°C)	55
d <i>p</i> -F-C ₆ H ₄	70°C (2 d)	—	S (150°C)	22 [b]
e CHO	40°C (2 d)	32	Pd/C (150°C)	0
f CO ₂ Me	70°C (2 d)	40	S (150°C)	45

[a] Nicht isoliert. [b] Ausbeute bezogen auf eingesetztes **3**. [c] Produkt enthält nur noch 5% der ursprünglich vier Trimethylsilylgruppen pro Molekül.

Besonders interessant ist das Tetraphenylderivat **7c**, das acht orthogonale Biphenyleinheiten enthält. Vier davon sind durch das Molekülgerüst starr vorgegeben, die vier anderen sind in den auf beiden Seiten ankondensierten *o*-Terphenyleinheiten enthalten, in denen die zueinander *o*-ständigen Phenylringe – wie bei *o*-Terphenylyl-Derivaten zu erwarten^[10] – zum gerüstanellierten Ring senkrecht oder



fast senkrecht stehen. Dies wird belegt durch die Größe der $^6J_{\text{C,F}}$ -Fernkopplung^[11] des *p*-Fluorderivats **7d** von $\leq 0.5\text{ Hz}$ und durch das UV-Spektrum von **7c**, in dem das längstwellige Maximum mit $\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{max}}) = 249\text{ nm}$ (44200) deutlich hypsochrom verschoben ist gegenüber dem des 4',5''-Diphenylderivats^[5] mit $\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{max}}) = 257\text{ nm}$ (56600).

Infolge der ungewöhnlichen Struktur von **7c** und analogen Derivaten von **7a** ist von ihren durch Reduktion mit Alkalimetallen zugänglichen Anionen eine interessante Chemie zu erwarten^[12].

Der hier vorgestellten doppelten Heck-Kupplung von Alkenen mit vicinalen Dibromalkenen kommt allgemeinere Bedeutung für den Aufbau von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen und die Anellierung von Sechsringen zu^[13].

Eingegangen am 26. Juni 1987 [Z 2313]

[1] Systematischer Name: 1,2:9,10-Dibenzo[2,2]paracyclophandien.

[2] C. W. Chan, H. N. C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4790.

[3] Struktur von **7a**: H. N. C. Wong, C. W. Chan, T. C. W. Mak, *Acta Crystallogr. Sect. C* 42 (1986) 703; ESR-Daten des Radikalanions von **7a**: F. Gerson, W. B. Martin, H. N. C. Wong, C. W. Chan, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 79; PE-Spektrum von **7a**: Z.-z. Yang, B. Kovac, E. Heilbronner, J. Lecoultré, C. W. Chan, H. N. C. Wong, H. Hopf, F. Vögtle, *ibid.* 70 (1987) 299.

[4] K. C. Dewhirst, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3115.

[5] M. Stöbbe, O. Reiser, R. Näder, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1667.

[6] Alle neuen Verbindungen wurden anhand ihrer IR-, ^1H -NMR- und zum Teil ^{13}C -NMR-Spektren sowie Massenspektren ausreichend charakterisiert und ergaben befriedigende Elementaranalysen.

[7] H. Dieck, R. R. Heck, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 1083.

[8] T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2667.

[9] Vgl. Übersicht: H.-U. Reißig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1986) 1066.

[10] Vgl. H. A. Staab: *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 374; S. Ozasa, Y. Fujioka, M. Okada, H. Izumi, E. Ibuki, *Chem. Pharm. Bull.* 29 (1981) 370.

[11] Vgl. D. Vikić-Topić, Z. Meić, *J. Mol. Struct.* 142 (1986) 371.

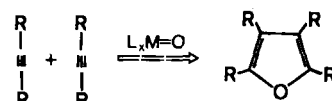
[12] Vgl. dazu [3].

[13] Vgl. A. J. Ashe, F. J. Drone, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1879; O. Reiser, A. Lansky, A. de Meijere, unveröffentlicht.

Alkinkomplexe von Rhenium in mittleren Oxidationsstufen; Synthesen und Molekülstruktur eines Rhenium(v)-allyliden-Komplexes**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Roland A. Fischer und Eberhardt Herdtweck

Mit dem Organorheniumoxid $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3]$ lassen sich Alkine nach Schema 1 in Furan-Derivate überführen^[1]. Eine katalytische Realisierung dieser neuartigen, möglicherweise auch zur Synthese von Thiophenen und Pyrrolen nutzbaren oxidativen Kupplung zweier Alkine scheiterte bisher insbesondere am Mangel an mechanistischen Detailkenntnissen. Es gibt Hinweise, wonach die beiden O–C-Bindungen vor der C–C-Bindung geknüpft werden^[1], und offenbar erfolgen sämtliche Schritte an Rheniumzentren in mittleren Oxidationsstufen. Seit sich mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3]$ verwandte Organorheniumoxide als Katalysatoren für die Metathese offenkettiger Alkene wie auch für die metathetische Ringöffnungspolymerisation von Cycloalkenen zu Polyalkenen mit Elastomereigenschaften erwiesen haben^[2], sind wir um ein besseres mechanistisches Verständnis dieser Alkin-Reaktionen bemüht. Wir berichten nachfolgend über Synthesen und Strukturen relevanter Modellverbindungen.



Schema 1. $L_nM=O = [(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3]/\text{PPh}_3/\text{I}_2$.

Die aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3]$ ^[3] durch reduktive Halogenierung erhältlichen Re^V -Derivate

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ReX}_4]$ **1a**, X = Cl; **1b**, X = Br

lassen sich mit HgX_2 -aktiviertem Aluminiumgrieß in Gegenwart von Alkinen zu Re^{III} -Komplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ReX}_2(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})]$ **5** reduzieren. In Abwesenheit koordinierender Liganden führt die Reduktion von **1a** dagegen zunächst selektiv zum zweikernigen Re^{IV} -Komplex **2**, welcher weiter zum chlorärmeren Re^{III} -Derivat

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{Cl}_4]$ **3**

* Prof. Dr. W. A. Herrmann, R. A. Fischer, Dr. E. Herdtweck
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

** Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 51. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie sowie dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 50. Mitteilung: [2].