

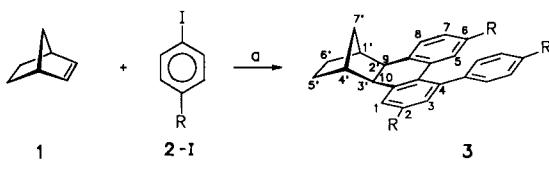
- [17] Kristallographische Daten: Enraf-Nonius-CAD 3-Diffraktometer, Cu_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$; Graphit-Monochromator; orthorhomatisch; Raumgruppe $Pna2_1$, $a = 15.283(5)$, $b = 21.766(7)$, $c = 7.121(3) \text{ \AA}$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.376 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$; $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 49.7 \text{ cm}^{-1}$. 1762 unabhängige Reflexe, davon 1604 beobachtet ($F > 3.5 \sigma(F)$). Anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome; die Wasserstoffatome wurden bei der Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren berücksichtigt. $R = 0.0640$, $R_w = 0.0635$ für 129 Parameter im letzten Verfeinerungscyclus. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des Zeitschriftenzitats erhalten werden.
- [18] W. E. Schklower, Yu. T. Strutchkow, L. E. Guselnikov, W. W. Wolkowa, W. G. Awakyan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 501 (1983) 153; R. West, D. J. De Young, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4942.
- [19] Siehe z.B.: W. Fink, *Angew. Chem.* 78 (1966) 803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 760; A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, A. J. Welch, *Acta Crystallogr. Sect. C40* (1984) 895; G. Klebe, J. W. Bats, K. Hensen, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 825; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 1.
- [20] C. Breliere, F. Carré, R. J. P. Corriu, M. Poirier, G. Royo, *Organometallics* 5 (1986) 388; J. Boyer, C. Breliere, F. Carré, R. Corriu, A. Kpton, M. Poirier, G. Royo, J. C. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1989) 43.
- [21] R. J. P. Corriu, M. Henner, *J. Organomet. Chem.* 74 (1974) 1; S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.* 131 (1986) 99, zit. Lit.; A. R. Bassindale, J. C. Y. Lau, P. G. Taylor, *J. Organomet. Chem.* 341 (1988) 213; aktuelle Zusammenstellung: R. J. P. Corriu, J. C. Young: „*Hypervalent Silicon Compounds*“, in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, Chichester 1989, Kap. 20, S. 1241–1288.

Selektive 1:3-Kupplung von Norbornen und Iodbenzol; einfache Synthese Cycloaliphaten-anellierter Benzo[e]pyrene **

Von Oliver Reiser, Martin Weber und Armin de Meijere*

Professor Hans-Jörg Sinn zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Palladium(0)-katalysierte Kupplung von Olefinen mit Arylhalogeniden, auch bekannt unter dem Namen Heck-Reaktion^[11], gewinnt zunehmend an Bedeutung in der organischen Synthese^[22]. Immer neue Anwendungsbeispiele zeigen, daß das Potential dieser Reaktion noch längst nicht ausgeschöpft ist^[13]. Die von Chiusoli et al. eingehend untersuchte Pd⁰-katalysierte Verknüpfung von Norbornen mit Brombenzol führt unter bestimmten Bedingungen zum 1:2-Addukt mit einer Dihydrophenanthren-Einheit am Norbornangerüst (vgl. **10**)^[14]. In der Absicht, diese Anellierungsmethode auf [2.2]Paracyclophan-1,9-dien anzuwenden, setzten wir letzteres unter den nach unseren Erfahrungen^[15] besonders erfolgversprechenden Bedingungen von T. Jeffery^[6] ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, K_2CO_3 , Bu_4NBr , Dimethylformamid (DMF)) mit Iodbenzol um. Dabei entstanden jedoch keine 1:2- oder 1:4-Addukte, sondern selektiv 1:3- und 1:6-Kupplungsprodukte. Diese Reaktionsweise ist keine Spezialität des Paracyclophandiens, sondern unter den gleichen Reaktionsbedingungen auch bei Norbornen **1** zu beobachten (Schema 1).



Schema 1. a: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, K_2CO_3 , Bu_4NBr , DMF.

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Firmen Hoechst AG, Hüls AG und Degussa AG (Sachspenden) gefördert. O. R. und M. W. danken der Studienstiftung des deutschen Volkes für Stipendien.

Unabhängig vom eingesetzten Mengenverhältnis entstand aus **1** und Brombenzol **2a-Br** oder Iodbenzol **2a-I** das Norbornanderivat **3a**^[17] mit anellierter 4-Phenyl-9,10-dihydrophenanthren-Einheit (siehe Tabelle 1). Selbst bei dreifachem

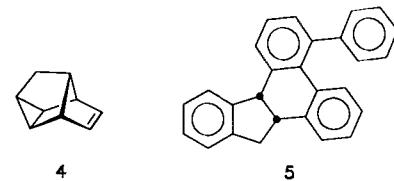
Tabelle 1. Bedingungen und Ausbeuten bei der Pd⁰-katalysierten [a] Kupplung von Norbornen **1** mit Arylhalogeniden **2-X** (siehe Schema 1).

R	X	Äquiv. 2-X	T [°C]	t [h]	Ausbeute an 3 [%] [b]	Umsatz an 2-X
H	Br	0.33	80	12	53	100
H	I	0.33	60	24	46	100
H	I	1	60	12	50	42
H	I	3	60	12	49	36
H	I	3	65	24	66 [c]	23
H	I	3	65	24	83 [d]	85
CH ₃	I	1	100	6	30	100

[a] Bedingungen analog [6] mit 2 Mol-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, [b] Bezogen auf nicht zurückgewonnenes Arylhalogenid **2-X**. [c] Norbornen innerhalb 24 h als 18proz. DMF-Lösung zudosiert. [d] Norbornen innerhalb 24 h als 20proz. NMP-Lösung zudosiert, 1 Mol-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ vorgelegt, 3 Mol-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ gelöst in NMP gleichzeitig innerhalb 24 h zudosiert.

Überschuß an **1** gegenüber **2a-X** konnte nur **3a** nachgewiesen werden. Die Konstitution von **3a** ist anhand seiner ¹H-, ¹³C- und ¹H-¹H-Korrelations-NMR-Spektren^[8] sowie einer Kristallstrukturanalyse^[9] gesichert. Mit *p*-Iodtoluol **2b-I** entsteht analog als einziges niedermolekulares Produkt **3b**^[7, 8]. Bezogen auf nicht zurückgewonnenes **2-X** beträgt die Ausbeute bis zu 53%^[11] und sogar 83%, wenn man **1** und zusätzliches $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (3 Mol-% gelöst in *N*-Methylpyrrolidon (NMP)) langsam zu einer vorgelegten Mischung von **2a-I** und dem Katalysatorsystem in NMP dosiert. Dabei wird Norbornen **1** jeweils vollständig verbraucht, z. T. allerdings in einer bislang ungeklärten Konkurrenzreaktion.

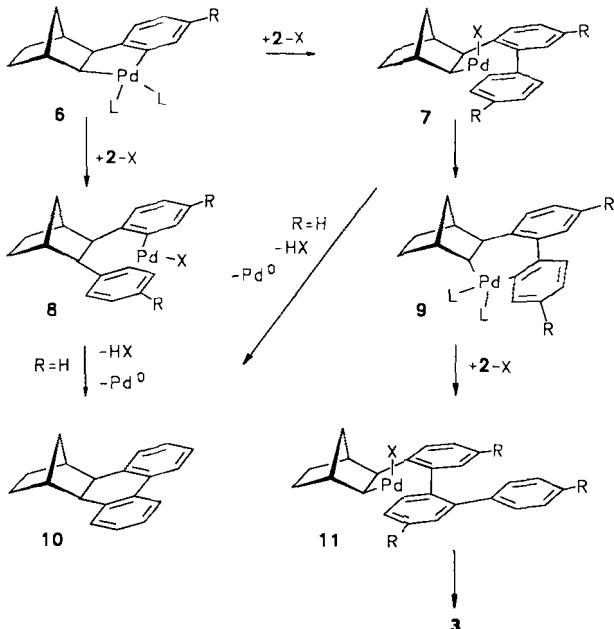
Deltacyclen **4** reagiert analog **1** (25% Ausbeute bezogen auf **2a-I**) ebenso wie Inden, das **5** in 35% Ausbeute bezogen



auf **2a-Br** liefert. Auch die Produkte aus [2.2]Paracyclophandien sind entsprechend gebaut mit einseitig und beidseitig an die Brücken anellierte 4-Phenyl-9,10-dihydrophenanthren-Einheiten^[11].

Die gaschromatographische Verfolgung der Reaktion von **1** mit **2a-I** zeigte, daß zu keinem Zeitpunkt auch nur Spuren des von Chiusoli et al.^[4] mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{KO}t\text{Bu}/\text{Anisol}$ erhaltenen Produktes **10**^[12] nachweisbar waren. Wenn demnach **10** auch keine Zwischenstufe auf dem Weg zu **3a** ist, kann doch die für **10** bekannte Zwischenstufe **6** auch zu **3** führen (Schema 2). Während **10** aus **7** und **8**, den beiden möglichen Produkten der oxidativen Addition von **2-X** an eine Pd-C-Bindung in **6** durch Dehydrohalogenierung und reduktive Eliminierung entstehen könnte, kann **3** nur aus **7** (über **9** und **11**) gebildet werden. Da auch mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Bu}_4\text{NBr}/\text{DMF}$ **3a** und nicht **10** entsteht und zudem die Addition von **2-X** an die Pd-C_{sp²}-Bindung in **6** zu **7** bevorzugt sein sollte, dürfte die Bildung von **10** in^[4] vor allem auf die drastischeren Reaktionsbedingungen ($\text{KO}t\text{Bu}/\text{Anisol}; 110^\circ\text{C}$) zurückzuführen sein.

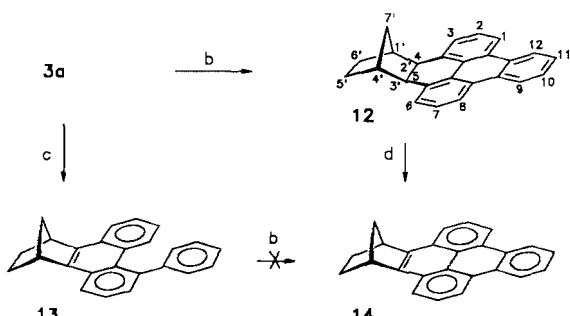
Die Bildung des 1:3-Kupplungsprodukts **5** aus Inden und Iodbenzol läßt darauf schließen, daß im ersten Schritt Phe-



Schema 2. Vorstellungen zum Mechanismus der Domino-Heck-Kupplung von Iodbenzol mit Norbornen 1.

nypalladiumiodid regioselektiv zu *cis*-2-Phenyl-1-indanyl-palladiumiodid addiert wird^[13].

Die Domino-Kupplungsprodukte des Typs **3a** eröffnen einen bequemen Zugang zu Benzo[e]pyren-Derivaten mit anellierten Cycloaliphaten, denn **3a** cyclisiert beim Bestrahlen in Cyclohexan in Gegenwart von Iod unter Dehydrierung glatt zu **12** (83 %)^[8]. Die weitere Dehydrierung mit Dichlor-dicyanbenzochinon (DDQ) führt zum Norbornen-anellierte Benzo[e]pyren **14** (85 %)^[8]. Wird **3a** dagegen zuerst mit DDQ zu **13**^[8] dehydriert (78 %), gelingt die Photocyclisierung/Dehydrierung nicht mehr (Schema 3).



Schema 3. b: $h\nu$, cyclo-C₆H₁₂, I₂, N₂, 4h. c: DDQ, C₆H₅CH₃, N₂, Δ , 2h. d: DDQ, C₆H₅CH₃, N₂, Δ , 4h.

Im Gegensatz zu Benzo[e]pyren, das wie die meisten polycyclischen Arene schwerlöslich ist, löst sich das Derivat **14** sehr gut in Pentan, Hexan, Cyclohexan und anderen Lösungsmitteln. Dabei ist sein UV-Spektrum mit Maxima bei λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 316.5 (11520), 329.1 (19470), 343.9 nm (25320) und langwelligen schwachen Absorbtionen bei λ_{\max} (ϵ_{\max}) = 365 (1000), 374 (600), 387 nm (1000) sehr ähnlich dem von Benzo[e]pyren^[14]. **14** fluoresziert allerdings nur schwach mit einer Quantenausbeute von 3.5 % und Emissionsmaxima bei 387, 408 und 432 nm^[15].

Eingegangen am 30. März 1989 [Z 3263]

[1] a) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5518; b) R. F. Heck, J. P. Nolley, Jr., *J. Org. Chem.* 37 (1972) 2320; c) H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1133.

[2] a) R. F. Heck, *Org. React. (N.Y.)* 27 (1982) 345; b) *Palladium Reagents in*

Organic Syntheses, Academic Press, New York 1985; c) H. U. Reiβig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1986) 1066.

- [3] a) R. C. Larock, B. E. Baker, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 905; b) R. C. Larock, H. Song, B. E. Baker, W. H. Gong, *ibid.* 29 (1988) 2919; c) E. Negishi, Y. Zhang, B. O'Connor, *ibid.* 29 (1988) 2915; d) P. J. Harrington, K. A. DiFiore, *ibid.* 28 (1987) 495.
- [4] M. Catellani, G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.* 286 (1985) C13; vgl. auch Übersicht: G. P. Chiusoli, *ibid.* 300 (1986) 57, zit. Lit.
- [5] Vgl. O. Reiser, S. Reichow, A. de Meijere, *Angew. Chem. 99* (1987) 1285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1277.
- [6] T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2667.
- [7] Alle neuen Verbindungen ergaben befriedigende Elementaranalysenwerte.
- [8] NMR-Daten ausgewählter Verbindungen (*): Zuordnung ist austauschbar; DEPT-Spektren: positive (CH, CH₃) und negative Phasen (CH₂) durch + bzw. - Verschwinden des Signals (C) durch \emptyset gekennzeichnet: **3a**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, zusätzlich ¹H-¹H-COSY): δ = 1.07 (d, ²J = 9.6 Hz, 1H, 7'-H*), 1.44 (d, ²J = 9.6 Hz, 1H, 7'-H*), 1.61–1.75 (m, 4H, 5'(6')-H), 2.30 (s, 1'-H**), 2.45 (s, 4'-H**), 3.31 (AB-System, δ_A = 3.39, δ_B = 3.23, ³J = 10.7 Hz, 9(10)-H), 6.66 (dt, ³J = 10.7, 4J = 1.07 (d, ²J = 9.6 Hz, 1H), 6.85 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H), 6.98 (t, ³J = 8.0 Hz, 1H), 7.05 (m, 1H), 7.12 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H), 7.19 (m, 2H), 7.26–7.37 (br. s, 5H, 4-Ph). ⁻¹³C-NMR (67.92 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = 29.70 (–, C-5'**), 30.91 (–, C-6'**), 33.23 (–, C-7'), 46.80 (+, C-1'**), 47.17 (+, C-4'**), 49.25 (+, C-9'**), 49.91 (+, C-10'**), 124.73(+), 126.56(+), 126.60(+), 128.68(+), 128.69(+), 129.16(0), 129.59(+), 129.62(+), 130.41(+), 131.16(+), 131.91(0), 138.91(0), 139.64(0), 140.61(0), 145.15(0). **3b**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.14 (d, ²J = 9.1 Hz, 1H, 7'H*), 1.58 (d, ²J = 9.1 Hz, 1H, 7'-H*), 1.74–1.80 (m, 4H, 5'(6')-H), 1.91 (s, 3H, CH₃), 2.19 (s, 3H, CH₃), 2.43 (s, 1'-H**), 2.47 (s, 4'-H**), 2.54 (s, 3H, CH₃), 3.31 (AB-System, δ_A = 3.38, δ_B = 3.24, ³J = 10.7 Hz, 9(10)-H), 6.66 (s, 1H), 6.91 (dd, ³J = 7.5, ⁴J = 1.1 Hz, 1H), 7.13 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H), 7.15 (dd, ³J = 7.5, ⁴J = 1.1 Hz, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.23 (s, 1H), 7.26 (m, 1H), 7.31 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H), 7.39 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H). ⁻¹³C-NMR (67.92 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = 20.80 (+, CH₃), 21.11 (+, CH₃), 21.46 (+, CH₃), 30.17 (–, C-5'**), 30.57 (–, C-6'**), 33.17 (–, C-7'), 46.35 (+, C-1'**), 47.17 (+, C-4'**), 49.50 (+, C-9'**), 50.08 (+, C-10'**), 127.25(+), 128.99(+), 129.24(+), 129.49(+), 129.63(+), 130.02(+), 130.14(+), 131.46(0), 132.45(0), 133.61(0), 134.70(0), 136.09(0), 136.39(0), 137.94(0), 138.85(0), 140.95(0). **12**: ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.07 (d, ²J = 10.0 Hz, 1H, 7'-H), 1.39 (d, ²J = 10.0 Hz, 1H, 7'-H), 1.75 (mc, 4H, 5'(6')-H), 2.49 (br. s, 2H, 1'(4')-H), 3.49 (br. s, 2H, 4(5)-H), 7.46 (d, ³J = 7.7 Hz, 2H, 3(6)-H), 7.55 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H, 2(7)-H), 7.60 (BB'-Teil eines AA'BB'-Systems, ³J = 6.2 Hz, ⁴J = 3.3 Hz, 2H, 10(11)-H), 8.40 (d, ³J = 7.7 Hz, 2H, 1(8)-H), 8.58 (AA'-Teil eines AA'BB'-Systems, ³J = 6.2, ⁴J = 3.3 Hz, 2H, 9(12)-H). ⁻¹³C-NMR (67.92 MHz, C₆D₆, zusätzlich DEPT): δ = 30.47 (–, C-5'(6')), 33.62 (–, C-7'), 46.42 (+, C-1'(4')), 50.60 (+, C-4(5)), 121.13(+), 123.91(+), 126.59(0), 127.26(+), 128.32(+), 128.42(+), 129.48(0), 130.50(0), 137.85(0). **13**: ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 (d, ²J = 8.4 Hz, 2H, 5'(6')-H*), 1.88 (AB-System, δ_A = 2.00, δ_B = 1.76, ²J = 8.4 Hz, 7'-H), 2.13 (d, ²J = 8.4 Hz, 2H, 5'(6')-H*), 4.08 (s, 1'-H**), 4.11 (s, 1H, 4'-H**), 7.08 (t, ³J = 8.0 Hz, 1H), 7.50 (m, 7H), 7.64 (t, ³J = 8.0 Hz, 1H), 7.85 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H), 8.01 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H), 8.09 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H). ⁻¹³C-NMR (67.92 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = 27.42 (–, C-5'(6')), 42.28 (+, C-1'**), 42.56 (+, C-4'**), 48.92 (–, C-7'), 123.34 (+), 125.41(+), 125.78(+), 126.64(+), 127.99(0), 128.68(+), 129.07(0), 129.25(+), 129.36(+), 129.60(+), 129.99(0), 141.26(0), 141.57(0), 141.92(0), 146.06(0). **14**: ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 (dd, ²J = 7.3, ³J = 2.2 Hz, 2H, 5'(6')-H*), 1.82 (d, ²J = 8.4 Hz, 1H, 7'-H**), 2.05 (d, ²J = 8.4 Hz, 1H, 7'-H**), 2.17 (dd, ²J = 7.3, ³J = 2.2 Hz, 2H, 5'(6')-H*), 4.19 (s, 2H, 1'(4')-H), 7.72 (dd, ³J = 6.2, ⁴J = 3.3 Hz, 2H, 10(11)-H), 8.04 (t, ³J = 8.1 Hz, 2H, 2(7)-H), 8.30 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, 3(6)-H), 8.85 (m, ³J = 6.2, ⁴J = 8.1, ⁴J = 3.3 Hz, 4H, 1(8,9,12)-H). ⁻¹³C-NMR (67.92 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = 27.37 (–, C-5'(6')), 42.40 (+, C-1'(4')), 49.27 (–, C-7'), 119.14(+), 121.73(+), 123.72(+), 125.68(+), 127.35(+), 127.41(0), 129.91(0), 130.50(0), 142.11(0).
- [9] Die Kristallstrukturdaten werden in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden. Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Kopf, Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, für die Hilfe bei der Strukturbestimmung.
- [10] In der Regel wird bei Heck-Kupplungen die meist billigere Oleinkomponente im fünfachen Überschuss eingesetzt [1–3].
- [11] Vgl. A. de Meijere, A. Kaufmann, R. Lackmann, H. C. Militzer, O. Reiser, S. Schömenauer, A. Weier in G. Erker, H. Werner (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis II*, Springer, Heidelberg 1989, S. 255ff.
- [12] Authentisches **10** wurde unter den in [4] beschriebenen Bedingungen hergestellt.
- [13] Eine analoge Regioselektivität wurde bei der palladiumkatalysierten Hydroxyarylierung an Inden beobachtet; vgl. H. Horino, M. Arai, N. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47 (1974) 1683.
- [14] *UV-Atlas organischer Verbindungen, Band 3, EG/21*, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- [15] Wir danken Prof. Dr. W. Lüttke und Dipl.-Chem. G. Kunz, Göttingen, für die Aufnahme der UV-Absorptions- und -Fluoreszenz-Spektren.