

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. Empsall, 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. Reuser, *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.

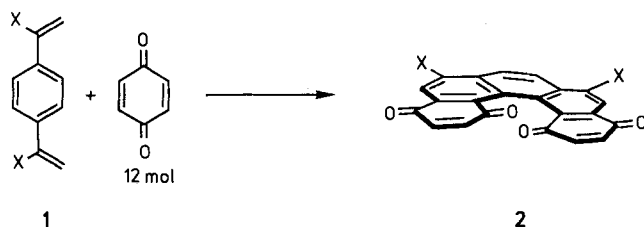
[10] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403–424.

[11] A. J. Canty, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 83–90.

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

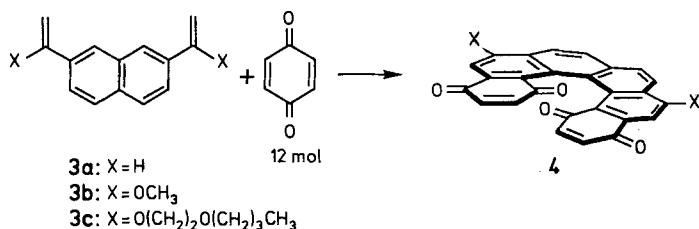
Von Nikolaos D. Willmore, Longbin Liu
und Thomas J. Katz*

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]Helicenebis(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.

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

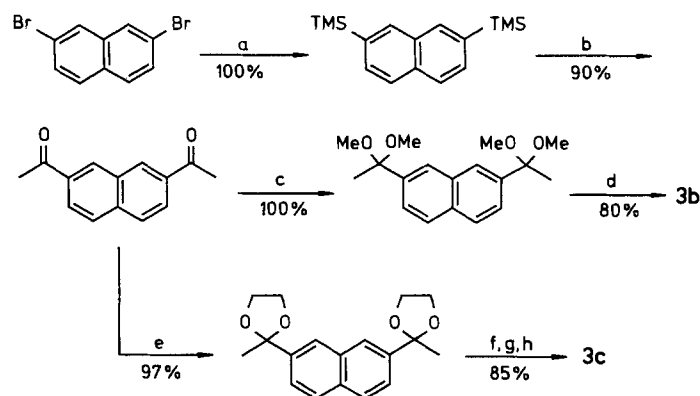
[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (NSF DMR87-01968) und von Bristol-Myers Squibb gefördert.

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 $X = OCH_3$ (Schema 2) auf 47% steigern, für $X = O(CH_2)_2O(CH_2)_3CH_3$ auf 45%^[8]. 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 $X = OC_{12}H_{25}$ statt H ist^[9].

Die Strukturen von **2** ($X = OC_{12}H_{25}$), **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 Singulett aufweisen würden. Ob das Produkt linear oder angular anellierte Ringe hat, konnte im Falle von **2** ($X = OC_{12}H_{25}$) 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 ($X = OC_{12}H_{25}$) wurde aus dem entsprechenden Ester und dem Tebbe-Reagens hergestellt^[11], **3b** und **3c** gemäß Schema 3. Erwähnenswert sind die Synthesen der Enolether.



Schema 3. Synthese von **3b** und **3c**. Reagentien und Bedingungen: a) Trimethylsilylchlorid (TMSCl) (3 mol), *n*BuLi (2.75 mol), THF (0.5 M), $-78 \rightarrow -20^\circ C$; b) $(CH_3CO)_2O$ (2.2 mol), $AlCl_3$ (4.4 mol), CH_2Cl_2 , $0^\circ C$ [12]; c) $HC(OMe)_3$ (5.5 mol), MeOH (0.5 M), *p*-TsOH (0.1 mol); d) TMSCl (5.4 mol), $PhCO_2H$ (0.1 mol), Pyridin (0.7 M), $65^\circ C$, 1 h; e) $(HOCH_2)_2$ (3 mol), *p*-TsOH (0.1 mol), PhH (0.5 M), Rückfluß; f) TMSCl (5.4 mol), NaI (5.4 mol), Et_3N (5.8 mol), CH_3CN (0.5 M), Rückfluß; g) K_2CO_3 (1.6 mol), MeOH (0.25 M), Raumtemperatur; h) *n*BuBr (4 mol), KOH-Pulver (8 mol), DMSO (0.5 M), Raumtemperatur, 1.5 h [13].

Obwohl **3b** und **3c** durch die Reaktion der entsprechenden Acetale mit $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$ und $(iPr)_2NEt$ in CH_2Cl_2 zufriedenstellend hergestellt werden können^[14], bevorzugten wir die Synthese mit $(CH_3)_3SiCl$ anstelle des Silyltriflats, da das Chlorid nur 1/50 des Triflats kostet. Die Verwendung von Benzoesäure plus Pyridin entspricht der Methode von

Newman et al.^[15], der Einsatz von NaI und Et₃N den Verfahren zur Herstellung von Silylenolethern^[16].

Es ist bemerkenswert, daß von allen in den vergangenen 65 Jahren als Dienkomponente bei Diels-Alder-Reaktionen verwendeten Styrolderivaten^[17] nur eine Verbindung nach unserem Wissen ein Enolether eines Acetophenons ist^[18, 19]. Jedoch sind die Reaktivitäten anderer Styrole nicht vergleichbar hoch. Der positive Effekt der Alkoxy substituenten ist nicht vorhanden, wenn diese – anstatt an der Doppelbindung – an den Benzolringen gebunden sind^[20, 21]. Demnach könnten Diels-Alder-Reaktionen von Acetophenonenol-ethern präparativ sehr nützlich sein. Unsere Befunde belegen diese Behauptung, da Helicene durch die Umsetzung dieser Enolether mit *p*-Benzochinon leicht, rasch, in größerem Maßstab und in guter Ausbeute zugänglich sind.

Experimentelles

4c: Benzochinon (6.8 g, 63 mmol) und **3c** (2.0 g, 4.8 mmol) werden unter Rückfluß und Stickstoffatmosphäre (nicht mehr als 1 atm) 48 h in Toluol gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand 1 min in einem Gemisch aus THF und Benzol (1:9; ca. 100 mL) gekocht, auf Raumtemperatur abgekühlt und durch eine Silicagelsäule (ϕ = 2.54 cm) filtriert. Das Produkt wird mit diesem Lösungsmittelgemisch ausgewaschen. Zwei Flash-Chromatographien mit diesem Lösungsmittelgemisch und eine mit Ethylacetat/Benzol (1:9) lieferten 1.4 g (45% Ausbeute) reines **4c**, einen in vielen organischen Lösungsmitteln löslichen tiefroten Feststoff, F_p = 152–166 °C.

Eingegangen am 5. März 1992 [Z 5225]

- [1] L. Liu, T. J. Katz, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3983. Geringe Mengen Trichloressigsäure wurden als Katalysator verwendet.
- [2] a) W. H. Laarhoven, W. J. Prinsen, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 125, 63; b) F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Organic Reactions*, Vol. 30 (Hrsg.: W. G. Dauben), Wiley, New York, **1984** S. 1; c) Die Methode von D. Bogaert-Verhoogen und R. H. Martin (*Tetrahedron Lett.* **1967**, 3045) weist nach R. H. Martin (*Angew. Chem.* **1974**, 86, 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 649) zahlreiche Einschränkungen auf. Siehe auch J. Brison, R. H. Martin, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1983**, 92, 893.
- [3] Siehe Fußnote 3 in [1].
- [4] a) F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Organic Reactions*, Vol. 30 (Hrsg.: W. G. Dauben), Wiley, New York, S. 6; b) C. S. Wood, F. B. Mallory, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3373 (siehe aber P. H. Gore, F. S. Kamonah, *Synth. Commun.* **1979**, 9, 377).
- [5] Aus Naphthalin-2,7-diol und (CF₃OSO₂)₂O in Pyridin (0 → 25 °C, 45% Ausbeute) gefolgt von der Stille-Kupplung (68% Ausbeute) [6a] mit Vinyltributylzinn [6b]. Alternativ wurde das Diol in das Dibromid [6c] und das Dibromid in den Dialdehyd umgewandelt (*n*BuLi in THF, danach DMF). Wittig-Reaktion (*n*BuLi in THF) lieferte dann das Divinylnaphthalin in 53% Gesamtausbeute.
- [6] a) A. M. Echavarren, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5478; b) D. Seyferth, F. G. A. Stone, *ibid.* **1957**, 79, 515; c) G. Porzi, C. Consilio, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 128, 95.
- [7] Die Reaktion wurde 12 h in siedender Essigsäure durchgeführt (W. Davis, Q. N. Porter, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4967). Das Produkt war mit dem auf einem anderen Weg hergestellten identisch: B. Yang, L. Liu, T. J. Katz, C. A. Liberko, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8993.
- [8] Die Reaktionen wurden 66 h (**3b**) oder 48 h (**3c**) ohne Katalysator in Toluol durchgeführt. Das rote Chinon **4b** schmilzt nicht unterhalb 255 °C. Anders als **4c** ist es nur in einigen Lösungsmitteln, z.B. CHCl₃ und CH₂Cl₂ löslich.
- [9] Bei den Experimenten mit **1** (X = OC₁₂H₂₅) wurde basisches Aluminiumoxid als Katalysator verwendet, die Reaktionszeit betrug 62 h. Trichloressigsäure lieferte *p*-Diäcetylbenzol und ohne Katalysator war die Ausbeute nur halb so groß und das Produkt weniger rein. Das Chinon ist ein hellorangefarbener Feststoff, F_p = 99–100 °C.
- [10] **2** (X = OC₁₂H₂₅): ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (m, 6H), 1.27–1.58 (m, 36H), 1.99 (m, 4H), 4.32 (m, 2H), 4.36 (m, 2H), 6.77 (d, J = 10 Hz, 2H), 6.88 (d, J = 10 Hz, 2H), 7.54 (s, 2H), 8.38 (s, 2H); ¹³C-NMR (75 MHz): δ = 14.1, 22.7, 29.2, 29.3, 29.6 (m), 31.9, 69.4, 102.7, 122.4, 127.6, 127.7, 129.7, 132.0, 136.1, 139.9, 158.5, 185.3, 186.3; IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1654, 1587; hochauflösendes MS: m/z : 706.4233, m/z : 706.4249.
- 4b:** ¹H-NMR: δ = 4.22 (s, 6H), 6.34 (d, J = 10.0 Hz, 2H), 6.79 (d, J = 10.2 Hz, 2H), 7.54 (s, 2H), 7.97 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.43 (d, J = 8.7 Hz, 2H); ¹³C-NMR: δ = 56.6, 101.4, 122.1, 126.4, 127.2, 127.6,

128.6, 131.2, 133.1, 133.7, 135.7, 140.2, 159.3, 185.1, 185.2; IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1658, 1596; hochauflösendes MS: m/z : 448.0947, m/z : 448.0972.

4c: ¹H-NMR: δ = 0.96 (t, J = 7.4 Hz, 6H), 1.45 (m, 4H), 1.66 (m, 4H), 3.64 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 4.01 (m, 4H), 4.48 (m, 2H), 4.56 (m, 2H), 6.63 (d, J = 10.2 Hz, 2H), 6.78 (d, J = 10.2 Hz, 2H), 7.53 (s, 2H), 7.96 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.47 (d, J = 8.6 Hz, 2H); ¹³C-NMR: δ = 13.9, 19.3, 31.8, 68.8 (zwei Signale), 71.5, 102.1, 122.2, 126.3, 127.2, 127.6, 128.5, 131.2, 133.1, 133.5, 135.6, 140.2, 158.5, 185.1, 185.2; IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1663, 1596; hochauflösendes MS: m/z : 620.2410, m/z : 620.2429.

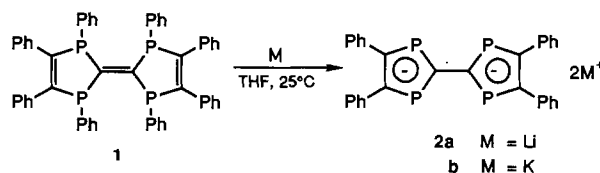
- [11] L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2386.
- [12] a) K. Dey, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *Organomet. Chem. Synth.* **1970**, 71, 1, 151; b) A. Sudhakar, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 179.
- [13] R. A. W. Johnstone, M. E. Rose, *Tetrahedron* **1979**, 35, 2169.
- [14] P. G. Gassman, S. J. Burns, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5574.
- [15] M. S. Newman, M. C. Vander Zwan, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2910.
- [16] P. Cazeau, F. Duboudin, F. Moulines, O. Babot, J. Dunogues, *Tetrahedron* **1987**, 43, 2075.
- [17] a) O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1926**, 450, 237; b) T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* **1980**, 769.
- [18] a) Y. Kita, H. Yasuda, O. Tamura, Y. Tamura, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1813; b) Viel früher berichteten K. Alder, H. Niklas, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1954**, 585, 97, daß Dimethyldiazodicarboxylat und α -Methoxystyrol in einer Diels-Alder-Reaktion gefolgt von einer En-Reaktion ein komplexes Addukt liefern.
- [19] Alkoxybutadiene und Acyloxybutadiene wurden oft verwendet. Siehe F. Fringuelli, A. Taticchi, *Dienes in the Diels-Alder Reaction*, Wiley, New York, **1990**.
- [20] L. Liu, Ph. D. Dissertation, Columbia University, **1991**.
- [21] Es gibt viele Beispiele von Diels-Alder-Reaktionen von Styrolen mit Alkoxygruppen am Benzolring: a) W. B. Manning, T. P. Kelly, G. M. Muschik, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 2535, sowie ähnliche Arbeiten; b) B. I. Rosen, W. P. Weber, *ibid.* **1977**, 42, 3463; c) V. Bruckner, *Chem. Ber.* **1942**, 75, 2034; d) B. J. F. Hudson, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1941**, 715.

Zu Tetrathiafulvalen-Dikationen isoelektronische Tetraphosphafulvalen-Dianionen

Von Nicole Maignot, Louis Ricard, Claude Charrier und François Mathey*

Vor vier Jahren beschrieben wir die Synthese der ersten Tetraphosphafulvalene^[1]. Unser eigentliches Ziel war, mit diesen Verbindungen Charge-Transfer(CT)-Komplexe vom Tetrathiafulvalen-Tetracyanindimethan-Typ herzustellen und deren elektrische Leitfähigkeit zu untersuchen. Tetraphosphafulvalene selbst sind jedoch für diesen Zweck ungeeignet, denn die vier Phosphoratomare sind pyramidal umgeben und verhindern somit die Stapelung der Ringe. Wir berichten nun über den entscheidenden Schritt, nämlich die selektive Spaltung der vier exocyclischen P-C-Bindungen, die zur Bildung stapelbarer Tetraphosphafulvalenderivate führt.

Das Octaphenylderivat **1** reagiert mit einem Überschuß an Lithium oder Kalium in THF bei Raumtemperatur zum einzigen phosphorhaltigen Produkt **2** (Schema 1). Die Resonanzfrequenz von **2** im ³¹P-NMR-Spektrum liegt bei δ = 170 und damit im üblichen Bereich von 1,3-Diphospho-



Schema 1. M wird im Überschuß zugegeben.

* Prof. Dr. F. Mathey, N. Maignot, Dr. L. Ricard, Dr. C. Charrier
Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition
UM 13 C.N.R.S., DCPH, Ecole Polytechnique
F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)