

schoß eingesetzt wurde, nicht verwendet werden. Im Unterschied zu anderen tetra-substituierten Ethenen (Lit.[2–4,6]) traten keine Nebenreaktionen auf. Bei den Lösungen traten im ungünstigsten Fall erst nach 30 min Veränderungen auf.

Auswertung: Bei der Anpassung der spektrophotometrischen Daten wurde ein nichtlineares Verfahren der Kleinsten-Fehlerquadrate-Methode[21] verwendet. Mit dem ersten Datensatz (hoher Überschuß an TNPE) wurden Werte für den 1:1-Komplex errechnet. Die Ergebnisse dieser Anpassung (Bildungsenthalpie und -entropie, molare Absorption für alle untersuchten Wellenlängen) wurden für den zweiten Anpassungsprozeß als vorgegebene Werte festgehalten (hoher Überschuß an Brom). In beiden Verfahren betrug die Zahl der Anpassungsparameter ungefähr 30; diese umfaßten die molaren Absorptionen der Komplexe bei jeder untersuchten Wellenlänge und die Bildungsenthalpien sowie -entropien. Die Standardabweichung der Anpassung betrug 0.05 in absoluten Einheiten. Der höchste Korrelationskoeffizient zwischen  $\Delta H$  und  $\Delta S$  ist mit 0.981 akzeptabel, wenn man das kleine Temperaturintervall von 10–35 °C berücksichtigt.

NMR-Experimente: TNPE (0.1 M):  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 15 °C):  $\delta$  = 0.94 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 1.80 und 2.53 (d,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 15 °C):  $\delta$  = 31.13 ( $3\text{CH}_3$ ), 34.23 (quart. C), 46.32 ( $\text{CH}_2$ ), 135.40 (C=C). Sowohl das  $^1\text{H}$ - als auch das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum blieben nach Zugabe von  $\text{Br}_2$  im Überschuß (bis zu 2.5 M) unverändert.

Eingegangen am 14. November 1996 [Z9767]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen • Alkene • Brom • Dichtefunktionalrechnungen • Reaktionsmechanismen

- [1] a) G. H. Schmid, *The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, 1989, Supplement A, S. 699; b) M. F. Ruasse, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1993**, 28, 207; c) H. Bloemink, K. Hinds, A. C. Legon, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1512.
- [2] R. S. Brown, H. Slebocka-Tilk, A. J. Bennet, G. Bellucci, R. Bianchini, R. Ambrosetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6310.
- [3] a) G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, F. Marioni, R. Ambrosetti, R. S. Brown, H. Slebocka-Tilk, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2640; b) G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, V. R. Gadgil, A. P. Marchand, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3575.
- [4] G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, D. Lenoir, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12001.
- [5] G. Bellucci, R. Bianchini, R. Ambrosetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2464.
- [6] G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, D. Lenoir, A. Attar, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6243.
- [7] Für beide Reaktionen stellte man negative Aktivierungsenergien  $E_{\text{app}}$  fest, die auf die exotherme Bildung des 1:1- $\text{Br}_2$ -Olefin-Komplexes als erste reaktive Zwischenstufe zurückzuführen sind. Deren negative Bildungsenthalpie deckte die negative  $E_{\text{app}}$ , allerdings nicht ganz ab. Es wurde deshalb das Auftreten eines zweiten 2:1-Komplexes mit einer Bildungsenthalpie und -entropie von ungefähr  $-3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  bzw.  $1.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  vorgeschlagen.
- [8] G. Maier, S. Senger, *Liebigs Ann./Receuil* **1997**, 317.
- [9] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 580.
- [10] Brom bildet, wie bekannt, ein polares Dimer: a) K. V. Chance, K. H. Bowen, J. S. Winn, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 791; dieses weist eine starke CT-Absorption bei ca. 210 nm in der Gasphase auf; b) G. A. Kokovin, *Zh. Neorgan. Khim.* **1965**, 10, 287; *Russ. J. Inorg. Chem.* **1965**, 10, 150; oder bei 227 nm in einer Argon-Matrix bei 17 K; c) L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2152; und bei 295 nm in  $\text{CHCl}_3$ ; d) R. G. Aickin, N. S. Bayliss, A. L. G. Rees, *Proc. Roy. Soc. London* **1938**, A169, 234; in Lösung weist der Komplex einen starken solvatochromen Shift auf; e) N. S. Bayliss, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 292; f) *Nature* **1949**, 163, 76.
- [11] C. R. Cantor, P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry*, Freeman, New York, 1980, Teil II, Kap. 7.
- [12] G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, R. Ambrosetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 199.
- [13] B. Brehm, Institut für Physikalische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, unveröffentlicht.
- [14] Für eine Übersicht siehe: R. Herges, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 51.
- [15] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12974.
- [16] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [17] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [18] Gaussian 92, Revision B, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Repogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Pittsburgh PA, 1992.
- [19] Es wurden zehn  $\text{C}_{2v}$ -, zwei  $\text{C}_s$ - und eine  $\text{D}_{2h}$ -symmetrische Struktur für die Ethen-Brom-Komplexe und jeweils eine  $\text{D}_{2h}$ -,  $\text{D}_{2d}$ -,  $\text{C}_s$ -,  $\text{C}_{2v}$ - und  $\text{D}_{2h}$ -symmetrische Struktur für das Bromdimer in Betracht gezogen. Die Strukturen wurden in der jeweiligen Punktgruppe optimiert und durch Frequenzrechnungen

auf DFT-Niveau vollständig charakterisiert. Die stationären Punkte höherer Ordnung wurden durch Verfolgung der jeweiligen Trajektorien mit imaginärer Frequenz über die Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC) weiter untersucht: a) D. G. Truhlar, A. Kuppermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1840; b) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363; c) *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1825. Struktur 3 wurde mit dieser Methode gefunden. Alle anderen Strukturen ergaben schon bekannte stationäre Punkte niedrigerer Ordnung.

[20] J. J. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209.

[21] R. Ambrosetti, R. Bianchini, S. Fisichella, M. Fichera, M. Zandomenighi, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 149.

## Palladium-katalysierte sechsfache Alkenylierung von Hexabrombenzol – ein interessanter Fall von Selbstorganisation\*\*

Peter Prinz, Annegret Lansky, Thomas Haumann, Roland Boese, Matthias Noltemeyer, Burkhard Knieriem und Armin de Meijere\*

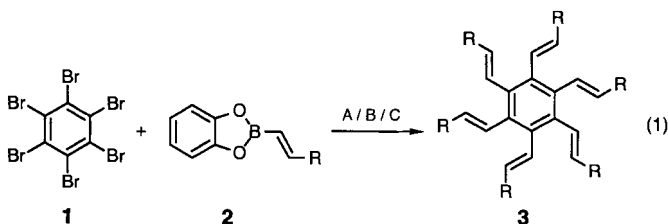
Professor Fabian Gerson gewidmet

Hexasubstituierte Benzole mit sechs funktionalisierten Seitenketten haben in den letzten zwei Jahrzehnten aus unterschiedlichen Gründen großes Interesse hervorgerufen.<sup>[1, 2]</sup> Ein eleganter Zugang zu solchen Verbindungen ist die von Astruc<sup>[3]</sup> entwickelte und seitdem vielfach angewendete sechsfache Alkylierung von Hexamethylbenzol, das als  $\text{Fe}^+\text{Cp}$ -Komplex unter basischen Bedingungen aktiviert wird. Hexakis(trimethylsilyl-ethinyl)- und Hexakis(trimethylsilylbutadiinyl)benzol wurden problemlos durch sechsfache Alkinylierung von Hexabrombenzol unter Palladium-Kupfer-Cokatalyse hergestellt.<sup>[4]</sup> Eine Palladium-katalysierte sechsfache Alkenylierung von Hexabrombenzol mit Styrol oder substituierten Styrolen tritt ebenfalls ein, sie wird allerdings beeinträchtigt durch konkurrierende 5-*exo-trig*-Cyclisierungen bei der Palladium-katalysierten Alkenylierung der intermediären *o*-Bromstyrol-Untereinheiten am zentralen Benzolring;<sup>[5]</sup> dies führt zu einer Vielzahl an isomeren Benzylidenindan- und Benzyliden-Nebenprodukten, die vom Hexastyrylbenzol kaum zu trennen sind.<sup>[6]</sup> Da sowohl die Mehrfachkupplung von vicinalen Oligohalogenbenzolen<sup>[7]</sup> als auch die sich anschließende Cyclisierung zum fünfgliedrigen Ring<sup>[5]</sup> nur unter den modifizierten Jeffery-Bedingungen<sup>[8]</sup> der Heck-Reaktion<sup>[9]</sup> ablaufen, prüften wir, ob andere Varianten der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung wie die Suzuki<sup>[10]</sup> oder die Stille-Kupplung<sup>[11]</sup> für die Herstellung von Hexaalkenylbenzolen<sup>[12, 13]</sup> herangezogen werden können. So lieferte die sechsfache Suzuki-Alkenylierung von Hexabrombenzol **1** mit **2a**

[\*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. P. Prinz, Dr. A. Lansky, Dr. B. Knieriem Institut für Organische Chemie der Universität Tammanstraße 2, D-37077 Göttingen  
Telefax: + 551/399475  
E-mail: ameijer1@uni-goettingen.de  
Dr. T. Haumann, Prof. Dr. R. Boese Institut für Anorganische Chemie der Universität Universitätsstraße 3–5, D-45117 Essen  
E-mail: boese@structchem.uni-essen.de  
Dr. M. Noltemeyer Institut für Anorganische Chemie der Universität Tammanstraße 4, D-37077 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Volkswagen-Stiftung unterstützt. Wir danken den Firmen BASF, Bayer, Degussa, Hoechst und Hüls AG für Chemikalienspenden. P. P. dankt dem Graduiertenkolleg „Kinetik und Selektivität chemischer Prozesse in verdichteter fluider Phase“ an der Universität Göttingen für ein Stipendium.

[Gl. (1)], das durch Hydroborierung von 3,3-Dimethyl-1-buten (*tert*-Butylacetylen) mit Catecholboran hergestellt wurde,<sup>[14]</sup>



unter den typischen Bedingungen ( $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , NaOH, Toluol:THF 1:1) Hexakis(3,3-dimethyl-1-butenyl)benzol **3a** in Form farbloser Kristalle (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausbeuten und Bedingungen für die sechsfache Kupplung von Hexabrombenzol **1** mit Alkenylboronaten **2**.

2	R	Bedingungen [a]	Ausb. <b>3</b> [%]
a	<i>t</i> Bu	A	73
b	$n\text{C}_7\text{H}_{15}$	A/B	0 [b]
c	Ad	C	6 [c]

[a] A:  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , NaOH, Toluol:THF (1:1), 100 °C, 24 h; B:  $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$ , NaOH, Toluol:DMF (1:1), 80 °C, 24 h; C:  $[\text{trans-Di}(m\text{-acetato})\text{bis}[(\text{di-}o\text{-tolylphosphano})\text{benzyl}]\text{palladium(II)}]$  [15] NaOH, Toluol, 110 °C, 2 d; dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen. [b] Gemisch aus debromierten Oligononenylbenzolen. [c] Zusätzlich 6 % Pentakis(adamantylethenyl)benzol.

Unter den gleichen Bedingungen wurde aus **2b** und **1** kein Kupplungsprodukt **3b** erhalten, auch nicht mit  $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$  als Katalysator, der dafür bekannt ist, die reduktive Eliminierung in  $\text{R}_2\text{Pd}$ -Intermediaten ( $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$ ) zu beschleunigen.<sup>[16]</sup> Überraschenderweise konnte aus dem sperrigen Adamantylderivat **2c** das sterisch überfrachtete **3c** erhalten werden (allerdings nur in 6 % Ausbeute), wenn als Katalysator der aus  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und  $\text{Tris}(o\text{-tolyl})\text{phosphan}$  herstellbare Palladacyclus<sup>[15]</sup> verwendet wurde.

Da die Hydroborierung von Trimethylsilylacetylen mit Catecholboran ein untrennbares Gemisch aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -(Trimethylsilylethenyl)borol lieferte, war die Suzuki-Kupplung zur Herstellung des Trimethylsilyl-substituierten Analogons von **3a** nicht geeignet. Allerdings ließ sich **5d**<sup>[17]</sup> durch Hydrostannylierung von Trimethylsilylacetylen **4d** leicht herstellen (97 % Ausbeute,

Tabelle 2. Ausbeuten und Bedingungen für die sechsfache Kupplung von **1** mit Alkenylstannanen.

4	R	Ausb. <b>5</b> [%]	<i>E</i> : <i>Z</i>	Bedingungen [a]	Ausb. <b>3</b> [%]
a	<i>t</i> Bu	72	9:1	D, 120 °C, 4 d	35
c	Ad	91	9:1	D, 110 °C, 3 d	[b]
d	$\text{SiMe}_3$	97	9:1	D, 100 °C, 1 d	41

[a] D:  $[\text{trans-Di}(\mu\text{-acetato})\text{bis}[(\text{di-}o\text{-tolylphosphano})\text{benzyl}]\text{dipalladium(II)}]$  [15], Toluol. [b] Rohprodukt enthält laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum **3c** und Pentakis[2-(1'-adamantyl)ethenyl]benzol, doch eine Trennung war nicht möglich.

*E*:*Z* 9:1) und in Gegenwart des Palladacyclus<sup>[15]</sup> sechsmal an **1** zum Hexakis(trimethylsilylethenyl)benzol **3d** kuppeln (41 % Ausbeute; Tabelle 2). Eine derartige sechsfache Stille-Kupplung<sup>[11]</sup> war ebenfalls erfolgreich mit (*E*)-Tributyl-2-(*tert*-butylethenyl)stannan, wobei allerdings die Ausbeute an **3a** (35 %) geringer war als bei der sechsfachen Suzuki-Kupplung.

Die Kristallstrukturanalysen von Hexakis(*tert*-butylethenyl)benzol **3a** und dessen Trimethylsilyl-Analogon **3d**<sup>[18]</sup> ergaben den Schlüssel zu der Frage, weshalb nur diese sterisch überfrachteten Verbindungen in guten Ausbeuten durch sechsfache Kupplung gebildet werden. Beide Verbindungen sind im Kristall annähernd  $\text{C}_6$ -symmetrisch, wobei alle sechs Alkenylgruppen wie die Flügel eines Propellers auf einer Seite des zentralen Ringes angeordnet sind (Abb. 1).<sup>[19]</sup>

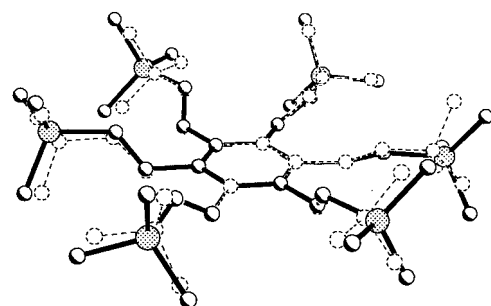
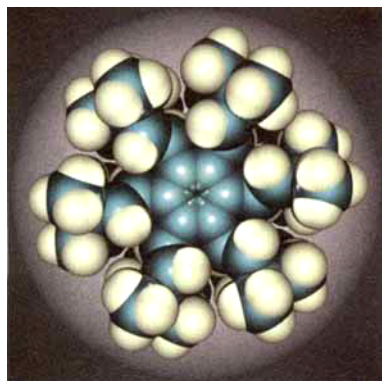


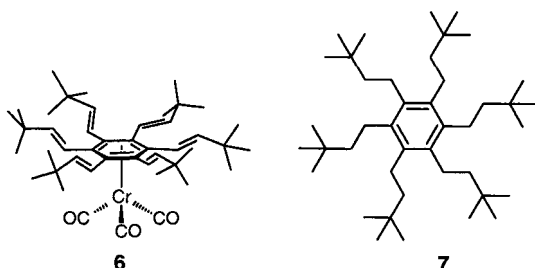
Abb. 1. Strukturen von **3a** und **3d** im Kristall als superpositionierte Kugel-Stab-Zeichnungen zur Verdeutlichung der Unterschiede, Wasserstoffatome sind weggelassen; schattierte Kreise stellen Si-Atome, alle anderen C-Atome dar [18].

In **3a** variieren die Torsionswinkel, um die die sechs Alkenylgruppen aus der zentralen Ebene herausgedreht sind, zwischen 47.2(4) und 57.2(3)° mit einem Mittelwert von 51(3)°, während dieser Winkel bei **3d** etwas kleiner ist (44.3(4)–54.9(4)°, Mittelwert 49(4)°), was im Einklang mit der längeren Bindung zwischen dem Ethenyl-C- und dem Si-Atom steht. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Wasserstoffatomen benachbarter *tert*-Butyl- und Trimethylsilylgruppen in **3a** bzw. **3d** beträgt im Mittel 2.5 bzw. 2.6 Å, was der Summe zweier van-der-Waals-Radien eines Wasserstoffatoms sehr nahe kommt.<sup>[21]</sup> Dies ist ein Hinweis darauf, daß attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen als selbstorganisierendes Prinzip während der sechsstufigen Kupplungssequenz wirksam sein könnten und die Bildung der hochgeordneten Verbindungen **3a,d** begünstigen. Die  $\text{C}_6$ -symmetrische Anordnung aller sechs Ethenylgruppen um den Ring herum (im Kristall) ist ebenfalls ein Merkmal der Stammverbindung Hexaethenylbenzol.<sup>[12a]</sup> was darauf hinweist, daß zusätzlich ein  $\pi$ -Stacking-Effekt die Orientierung aller Seitenketten zu einer Seite der Benzolringebene begünstigt. Gemäß Kraftfeld-Rechnungen für **3a** (MM2-ERW und MM3) ist die *all-syn*-Konformation gegenüber der, in der die Gruppen alternierend zu beiden Seiten der Benzolringebene herausgedreht sind, um 5.5 kcal mol<sup>-1</sup> begünstigt.<sup>[22]</sup> Das Molekül mit seinen sechs *tert*-Butylgruppen nimmt eine interessante schalenförmige Gestalt ein, so daß **3a** möglicherweise mit geeigneten Substraten Wirt-Gast-Komplexe bilden kann (Abb. 2).

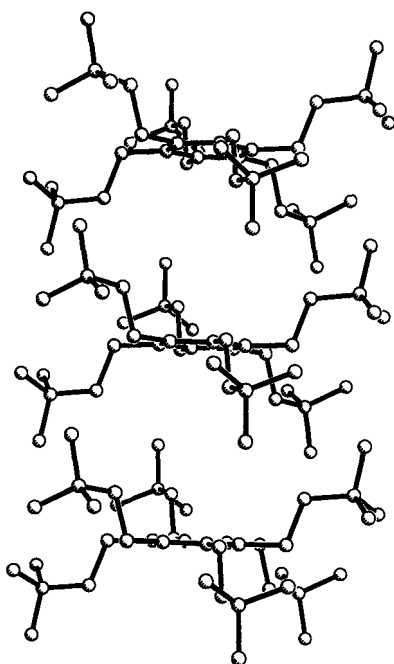
Die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums von **3a** im UV-Spektrum ( $\lambda = 262.3 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 53600$ ) stimmt nahezu mit der der Stammverbindung überein.<sup>[23]</sup> Das durch Cyclovoltammetrie ermittelte Oxidationspotential<sup>[24]</sup>  $E_{\text{Ar}}^0$  von 0.81 V gegen Ferrocen/ $\text{Fe}^+$  ( $E_{\text{Ar}}^0 = 1.21 \text{ V}$  gegen NHE) ist bedeutend kleiner

Abb. 2. Kalottenmodell von Hexakis(3,3-dimethyl-1-butenyl)benzol **3a**.

als das von Hexaethylbenzol.<sup>[25]</sup> Die Umsetzung von **3a** mit  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})_3]$  in Dioxan bei 100 °C lieferte den hellgelben Tricarbonylchrom-Komplex **6** (62%). Die katalytische Hydrierung von **3a** in Hexan mit Pd/C verläuft glatt zu Hexakis(3,3-dimethylbutyl)benzol **7** (89%).



Somit müssen die sechs ungesättigten Seitenketten von **3a** zumindest in Lösung eine höhere konformative Beweglichkeit aufweisen, als die Struktur im Kristall suggeriert. Anderenfalls

Abb. 3. Struktur von **7** und Packung der Moleküle im Kristall [19], Wasserstoffatome sind weggelassen.

wären sie nicht in der Lage, sich in geeigneter Weise an die Katalysatoroberfläche anzulagern, um von den aktivierten Wasserstoffmolekülen erreicht zu werden. Interessanterweise ist **7** mit seinen sechs gesättigten *tert*-Butylethylgruppen im Kristall angenähert  $D_{3d}$ -symmetrisch, wobei die Alkylgruppen alternierend zu beiden Seiten der Benzolringebene herausgedreht sind (Abb. 3).<sup>[19]</sup> Dies ist typisch für Hexaalkylbenzole;<sup>[1]</sup> auch Kraftfeld-Rechnungen ergaben, daß bei **7** die Konformation mit alternierend angeordneten Gruppen gegenüber der mit ein-

seitig ausgerichteten Gruppen energetisch bevorzugt ist (12.3 kcal mol<sup>-1</sup>).<sup>[22]</sup> Die Kristallpackung von **7** besteht aus Säulen, wobei die *tert*-Butylethylgruppen benachbarter Moleküle gestaffelt zueinander stehen. Diese Anordnung könnte in mit Metallen dotierten, redoxaktiven Kristallen zu interessanten Charge-Transfer-Phänomenen führen.

### Experimentelles

**3a:** Zu einer Lösung von **1** (1.00 g, 1.81 mmol) in einem Gemisch aus wasserfreiem Toluol und wasserfreiem THF (je 50 mL), das vorher 5 min mit Argon gespült wurde, gab man  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (0.36 g, 0.51 mmol), **2a** [14] (2.45 g, 12.1 mmol) und gepulvertes NaOH (1.30 g, 32.5 mmol). Diese Mischung wurde unter Argon 24 h bei 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung mit 3 M NaOH (16 mL) und 30proz. Wasserstoffperoxid (2 mL) versetzt und bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit 3 M NaOH (5 × 10 mL) gewaschen und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit Pentan chromatographiert. Umkristallisieren aus Hexan/Ethanol ergab 0.761 g (73%) **3a**, farblose Kristalle, Schmp. 202 °C; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.47 (d,  $J$  = 16.5 Hz, 6H), 5.73 (d,  $J$  = 16.5 Hz, 6H), 1.18 (s, 54H); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzlich DEPT):  $\delta$  = 145.48 (+), 134.83 ( $C_{\text{quar}}$ ), 124.72 (+), 33.79 ( $C_{\text{quar}}$ ), 29.65 (+).

**3d:** farbloser Feststoff, Schmp. 227–230 °C; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.86 (d,  $J$  = 19.6 Hz, 6H), 5.63 (d,  $J$  = 19.6 Hz, 6H), 0.12 (s, 54H); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , zusätzlich DEPT):  $\delta$  = 143.91 (+), 137.05 (+), 135.79 ( $C_{\text{quar}}$ ), –1.10 (+).

Eingegangen am 7. November 1996 [Z9759]

**Stichworte:** Arene · Homogene Katalyse · Palladium

- [1] H.-W. Marx, F. Moulines, T. Wagner, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1842–1845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1701–1704, zit. Lit.
- [2] a) E. Weber, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 813–837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 753–776; b) D. D. MacNicol, J. J. McKendrick, D. R. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* **1978**, *7*, 65–87; c) U. Rosenthal, W. Schulz, *J. Prakt. Chem.* **1986**, *328*, 335–341; d) K. Praefcke, B. Kohn, D. Singer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 200–202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 177–179, zit. Lit.
- [3] D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 377–383; *Top. Curr. Chem.* **1992**, *160*, 47–95.
- [4] a) R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 270–271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 268–269; b) R. Boese, J. R. Green, J. Mittendorf, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* **1992**, *104*, 1643–1645 bzw. **1992**, *31*, 1643–1645.
- [5] S. Bräse, J. Rümper, K. Voigt, S. Albecq, G. Thureau, R. Villard, B. Waegell, A. de Meijere, *Liebigs Ann.* **1997**, im Druck.
- [6] a) A. Lansky, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1992**; b) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473–2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379–2411; c) siehe auch Fußnote [11] in: B. König, H. Zieg, P. Bubenitschek, P. G. Jones, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1811–1813.
- [7] Unter Jeffery-Bedingungen [8] konnte mit Styrolen eine dreifache vicinale Kupplung an 1,2,3-Trihalogenarenen und sogar eine vierfache Kupplung an 1,2,4,5-Tetrahalogenarenen erreicht werden: a) A. Lansky, O. Reiser, A. de Meijere, *Synlett* **1990**, 405–407; b) K. Voigt, A. Lansky, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Liebigs Ann.* **1996**, 899–911. Unter herkömmlichen Heck-Bedingungen gelangen solche Mehrfachkupplungen nicht: W. Tao, S. Nesbitt, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 63–69.
- [8] a) T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2667; b) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1287–1289.
- [9] a) R. F. Heck, J. P. Nolley, Jr., *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322; b) R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146–151; c) *Palladium Reagents in Organic Syntheses*, Academic Press, London, **1985**; d) für neuere Übersichten siehe Lit. [6b] und: S. Bräse, A. de Meijere in *Cross Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. Stang), Wiley-VCH, Weinheim **1997**.
- [10] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866–867; für eine neuere Übersicht siehe: N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [11] a) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4992–4998; für Übersichten siehe: b) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504–519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508–524; c) T. N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803–815.
- [12] a) Das unsubstituierte Hexaethenylbenzol wurde durch konventionelle sechsfache Dehydrobromierung von Hexakis(1-bromethyl)benzol hergestellt: C. Krüger, M. Yalpani, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3359–3365; b) Hexaisopropenylbenzol wurde in nur 4% Ausbeute durch Cobalt-vermittelte Trimerisierung von Diisopropenylacetylen erhalten: E. M. Arnett, J. M. Bollinger, J. C. Sanda, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2050–2051.
- [13] Hexastirylbenzol und substituierte Hexastirylbenzole wurden kürzlich schrittweise aufgebaut, beginnend mit dem Produkt der dreifachen Kupplung von 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trimethylbenzol mit Styrol: H. Meier, N. Hanold, H. Kalbitz, *Synthesis* **1997**, 276.

- [14] H. C. Brown, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4370–4371.
- [15] W. A. Hermann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priemer, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989–1992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844–1848.
- [16] T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, K. Hirotsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158–163.
- [17] R. F. Cunico, F. J. Clayton, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1480–1482.
- [18] Gute Kristalle von **3a** und **3d** wurden erhalten, indem man Ethanol langsam in eine gesättigte Lösung von **3a** in Hexan bzw. **3d** in Hexan/Ethanol diffundieren ließ.
- [19] Kristallstrukturanalysen: **3a**: Nicolet-R3m/V-Vierkreisdiffraktometer, MoK $\alpha$  (Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71069$  Å),  $T = 125$  K; Kristallabmessungen  $0.52 \times 0.31 \times 0.45$  mm $^3$ ;  $C_{42}H_{66}$ ,  $M_r = 570.99$ ;  $a = 10.691(3)$ ,  $b = 14.697(3)$ ,  $c = 14.714(4)$  Å,  $\alpha = 60.29(2)$ ,  $\beta = 77.78(2)$ ,  $\gamma = 73.35(2)^\circ$ ,  $V = 1917.2(8)$  Å $^3$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.98$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 0.05$  mm $^{-1}$ ; 5015 unabhängige Reflexe mit  $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ , 3872 beobachtete mit  $F_0 \leq 4\sigma(F)$ ;  $R(F) = 0.0491$ ,  $R_w(F) = 0.0573$  [20]. **3d**: STOE-AED2-Diffraktometer, MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71069$  Å),  $T = 153$  K; Kristallabmessungen  $0.4 \times 0.2 \times 0.2$  mm $^3$ ;  $C_{36}H_{66}Si_6$ ,  $M_r = 667.43$ ;  $a = 13.288(6)$ ,  $b = 14.039(6)$ ,  $c = 14.760(6)$  Å,  $\alpha = 66.44(3)$ ,  $\beta = 67.88(3)$ ,  $\gamma = 68.95(3)^\circ$ ,  $V = 2267(2)$  Å $^3$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.978$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 0.204$  mm $^{-1}$ ; 7959 unabhängige Reflexe mit  $7 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ; 5811 beobachtete mit  $F_0 \leq 4\sigma(F)$ ;  $R(F) = 0.0616$ ,  $R_w(F) = 0.1436$  [20]. **7**: STOE-AED2-Diffraktometer, MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71069$  Å),  $T = 153$  K; Kristallabmessungen  $0.6 \times 0.6 \times 0.5$  mm $^3$ ;  $C_{42}H_{78}$ ,  $M_r = 583.04$ ;  $a = 23.819(3)$ ,  $b = 23.819(3)$ ,  $c = 6.1908(12)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ;  $V = 3041.8(9)$  Å $^3$ ; rhomboedrisch, Raumgruppe  $R\bar{3}$ ,  $Z = 3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.955$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 0.052$  mm $^{-1}$ ; 894 unabhängige Reflexe mit  $7 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ; 695 beobachtete mit  $F_0 \leq 4\sigma(F)$ ;  $R(F) = 0.0450$ ,  $R_w(F) = 0.1040$  [20]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100015 und -100016“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [20] SHELXTL-PLUS (Program System for Crystal Structure Solution and Refinement, Universität Göttingen).
- [21] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [22] W. R. Roth, Universität Bochum, persönliche Mitteilung. Wir danken Professor Roth für die von ihm durchgeführten Rechnungen mit dem MM2-ERW-Programm.
- [23] J. M. Bollinger, J. J. Burke, E. M. Arnett, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1310.
- [24] Die Cyclovoltammogramme wurden aufgenommen von Prof. Dr. S. Bäuerle und Dipl.-Chem. M. Emge, Universität Ulm.
- [25] J. O. Howell, J. M. Gonçalves, C. Amatore, L. Klansinc, R. M. Wightman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3968–3976.

## Enantioselektive Synthese von Doppel- und Tripelhelicaten mit Silber(I)-Zentren: die Rolle von Stapelwechselwirkungen\*\*

Christophe Provent, Sujatha Hewage, Guy Brand, Gérald Bernardinelli, Loïc J. Charbonnière und Alan F. Williams\*

Professor Werner Haerdi zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Bildung von helicalen Komplexen (Helicaten) durch einfaches Mischen von Liganden- und Metallsalzlösungen hat in

[\*] Prof. A. F. Williams, Dr. C. Provent, Dr. S. Hewage, Dr. G. Brand, Dr. L. J. Charbonnière

Département de chimie minérale, analytique et appliquée  
Université de Genève

30 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)

Telefax: Int. + 22/702-6069

E-mail: Alan.Williams@chiam.unige.ch

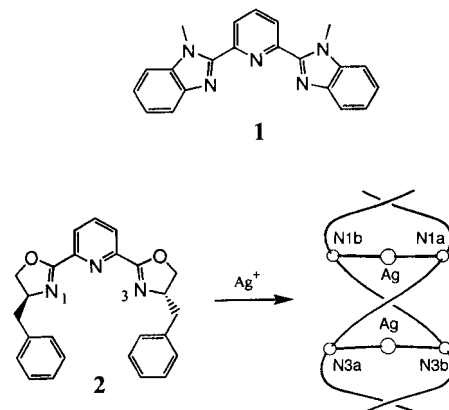
Dr. G. Bernardinelli

Laboratorium für Röntgenkristallographie der Universität de Genève

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Programm Chiral2). Wir danken Werner Kloeit und Dr. Gérard Hopfgartner für die Aufnahme der ES-Massenspektren.

den letzten Jahren beträchtliches Interesse gefunden, denn die Reaktionen sind prototypisch für Selbstorganisationsvorgänge<sup>[1, 2]</sup> Obwohl diese Komplexe chiral sind, entstehen wegen der Kombination achiraler Liganden mit Metallkationen im allgemeinen Racemate. Enantioselektive Synthesen von Helicaten gelangen durch Einbringen chiraler Gruppen in die Brücke zwischen den beiden Metallzentren<sup>[3]</sup> oder in das Templat eines tripodalen<sup>[4]</sup> oder bipodalen<sup>[5]</sup> Ligandensystems oder durch Einführen eines chiralen Substituenten an der Peripherie eines Biscatechol-Liganden.<sup>[6]</sup> Wir beschreiben hier, wie Enantioselektivität auch durch Verwendung der leicht zugänglichen, chiralen Oxazolineinheit (IUPAC-Bezeichnung: Dihydrooxazol) als Ligand erzielt werden kann und welchen drastischen Einfluß die eingeführten chiralen Gruppen auf die Struktur haben können.

Vor einigen Jahren berichteten wir darüber, daß der Ligand **1** mit Kupfer(I)-Zentren den Komplex  $[Cu_2(1)_2]^{2+}$  mit Doppelhelixstruktur bildet, in dem jedes Kupferzentrum ungefähr linear durch zwei Benzimidazoleinheiten – eine von jedem Liganden – koordiniert ist.<sup>[7]</sup> Liganden wie **2**, die von Nishiyama und anderen<sup>[8–10]</sup> ursprünglich für die enantioselektive Katalyse entwickelt worden sind, ähneln **1** stark und sollten daher mit linear koordinierbaren Ionen wie Cu<sup>I</sup> und Ag<sup>I</sup> Doppelhelicate bilden. An Modellen ließ sich zeigen, daß die Konfiguration der Oxazolinreste die Konfiguration der Helix bestimmt: Ein (S,S)-Ligand wie **2** wird eine P- oder Δ-Helix bilden (Schema 1), da bei der alternativen Form, der M-Helix, die Oxazolinsubstituenten das Binden des zweiten Ligandenstrangs verhindern würden.



Schema 1. Die Ersatz der planaren Benzimidazoleinheiten in **1** durch chirale (S,S)-Benzoxazolineinheiten ( $\rightarrow$  **2**) führt zur spezifischen Bildung eines P-Doppelhelicates mit Ag<sup>I</sup>-Ionen.

Verfolgt man die Titration einer Lösung von (S,S)-2,6-Bis(4-benzoxazolin-2-yl)pyridin **2** in  $[D_3]$ Acetonitril mit  $AgBF_4 \cdot H-NMR$ -spektroskopisch, ist zunächst die Bildung eines Komplexes der Stöchiometrie  $[Ag(2)_2]^+$  erkennbar. Bei Zugabe weiterer Ag<sup>I</sup>-Ionen verbreitern sich die Signale und werden bei einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:1 wieder schmaler; danach verändert eine weitere Zugabe von Ag<sup>I</sup>-Ionen die Signale nicht mehr. Dies ist in Einklang damit, daß sich der Komplex  $[Ag(2)_2]^+$  bildet. Elektrospray(ES)-Massenspektren des Komplexes in Acetonitril enthielten Signale bei  $m/z$  505.3 ( $[Ag(2)]^+$ , 100%), 901.4 ( $[Ag(2)_2]^+$ ) und 1097.3 ( $[Ag_2(2)_2](BF_4)]^+$ ). Aus den Peakabständen 0.5 des Signals bei  $m/z$  505.3 folgt, daß es sich in Wirklichkeit um eine doppelt geladene Spezies handelt, was das Vorliegen des Komplexes  $[Ag_2(2)_2]^{2+}$  bestätigt; dem Isotopenmuster zufolge ist allerdings auch eine kleine Menge  $[Ag(2)]^+$ -Ionen vorhanden, was wir auf Fragmentierungen im