

Kontrollierte Palladium-katalysierte intermolekulare Dehydrobenzol-Dehydrobenzol-Alken- und Dehydrobenzol-Alkin-Alken-Insertion – Synthese von Phenanthren- und Naphthalinderivaten

Eiji Yoshikawa und Yoshinori Yamamoto*

Alkine wurden häufig als Substrate für die Übergangsmetall-katalysierte inter- und intramolekulare Carbometallierung eingesetzt,^[1] wohingegen Arine selten in der Übergangsmetall-katalysierten organischen Synthese verwendet wurden. Lediglich stöchiometrische Reaktionen von Zirconium-Dehydrobenzol- und Nickel-Dehydrobenzol-Komplexen wurden untersucht.^[2] Kürzlich beschrieben Castedo et al. die effiziente Palladium-katalysierte Cyclotrimerisierung von Arinen^[3a] und die Cocyclisierung von Arinen mit Alkinen.^[3b] Im Zuge unserer Untersuchungen zur katalytischen Hydro- und/oder Carbopalladierung von Allenen,^[4a] Eninen,^[4b] Methylenecyclopropanen^[4c] und Alkinen^[4d,e] kam uns die Idee, auch Arine bei katalytischen Carbopalladierungen einzusetzen. Es ist bekannt, dass Aryl- und Vinylpalladiumkomplexe leicht intra- und intermolekulare Carbopalladierungen mit Alkinen eingehen, z. B. in Reaktionen vom Heck-Typ. Nach unserer Kenntnis ist die intermolekulare Carbopalladierung zwischen π -Allylpalladiumkomplexen und Alkinen nicht beschrieben, obwohl mehrere Beispiele der entsprechenden intramolekularen Reaktion bekannt sind.^[5, 6] Wir berichten hier über die effiziente Insertion von Dehydrobenzol in π -Allylpalladiumchlorid: Die Palladium-katalysierte Reaktion von Allylchloriden **2** mit der Dehydrobenzol-Vorstufe **1** liefert neben geringen Mengen der Regioisomere **4** die Phenanthrenderivate **3** in guten Ausbeuten [Gl. (1), Tabelle 1].

Bei orientierenden Vorarbeiten mit Allylchlorid **2a** erwiesen sich folgende zwei Methoden als effektivste Verfahren: Methode A: Die Umsetzung von **2a** (1.0 Äquiv.) mit **1** (2.0 Äquiv.) in Gegenwart von $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ (2.5 Mol-%; dba = Dibenzylidenaceton), dppf (1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen, 5 Mol-%) und CsF (4.0 Äquiv.) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$ (1/1) bei 60°C ergab **3a** in 69 % Ausbeute (Nr. 1). Methode B: Die Umsetzung von **2a** (1.0 Äquiv.) mit **1** (4.0 Äquiv.) in Gegenwart von $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ (2.5 Mol-%) und CsF (8.0 Äquiv.) in CH_3CN bei 80°C lieferte **3a** in 70 % Ausbeute (Nr. 2).^[7] Die Verwendung von $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ und PPh_3 oder dppe führte zu etwas geringeren Ausbeuten, und andere Katalysatoren, wie $\{(\eta^3\text{-Allyl})\text{palladiumchlorid}\}_2$ und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, waren weniger effektiv. Die Reaktion von Crotylchlorid **2b** mit **1** nach der Methode A ergab ein 58:42-Gemisch aus **3b** und **4b** mit 66 % Gesamtausbeute (Nr. 3). Nach der Methode B wurden **3b** und **4b** im Verhältnis 70:30 erhalten (Nr. 4). Die Umsetzung von α -Methylallylchlorid **2c** führte in 70 % Ausbeute zu einem 65:35-Gemisch aus **3b** und **4b** (Nr. 5). Interessanterweise sind die Produktverhältnisse

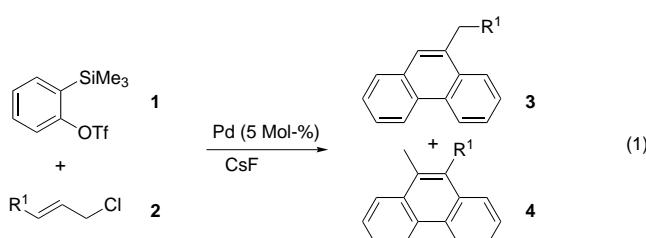


Tabelle 1. Palladium-katalysierte Reaktion von **1** mit **2**.

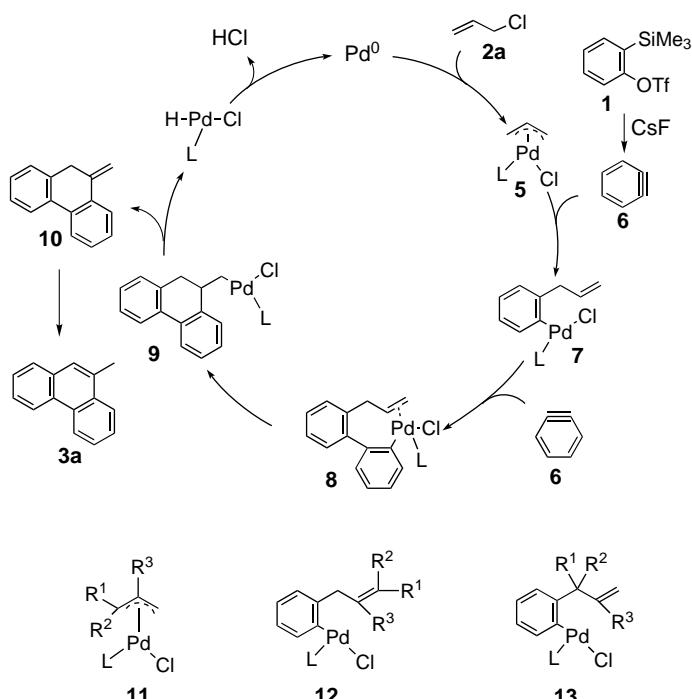
Nr.	2	Metho-de ^[a]	Produkt	Ausbeute [%] ^[b] (3 : 4) ^[c]
1		A		69
2	2a	B		70
3		A	+	66 (58:42)
4	2b	B	+	70 (70:30)
5		A	3b + 4b	70 (65:35)
6		B		–
7		A	+	44 (80:20)
8	2e	B	+	68 (>95:5)
9		A	+	56 (70:30)
10	2f	B	+	71 (73:27)

[a] Zur Beschreibung der Methoden siehe Text. [b] Ausbeute bezogen auf **2**. [c] Das Verhältnis wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch am Rohprodukt ermittelt.

der Reaktionen von **2c** und **2b** nahezu identisch. Bei der Verwendung von β -Methylallylchlorid **2d** wurden keine Phenanthrenderivate erhalten (Nr. 6),^[8] während mit Propenylchlorid **2e** nach Methode A ein 80:20-Gemisch von **3e** und **4e** in 44 % Ausbeute isoliert wurde (Nr. 7). Unter den Bedingungen der Methode B stiegen das Isomerenverhältnis auf >95:5 und die Ausbeute auf 68 % (Nr. 8). Die Umsetzung von Cinnamylchlorid **2f** lieferte nach beiden Methoden ein Gemisch aus **3f** und **4f** in einem Verhältnis von ungefähr 70:30, wobei nach der Methode B eine höhere Ausbeute erzielt wurde als nach der Methode A (Nr. 9 und 10).

Wir nehmen an, dass diese neuartige, intermolekulare Dehydrobenzol-Dehydrobenzol-Alken-Insertion nach dem in Schema 1 gezeigten Mechanismus abläuft. Zuerst bildet sich aus Pd^0 und **2a** das π -Allylpalladiumchlorid **5**. Die anschließende Insertion des aus **1** durch Umsetzung mit CsF gebildeten Dehydrobenzols **6**^[3c] führt zur Arylpalladium-Zwischenstufe **7**. Im Fall der substituierten Allylchloride **2b, c, e, f** bilden sich an dieser Stelle die Regioisomere **12** und **13**. Durch eine weitere Dehydrobenzol-Insertion in die

* Prof. Y. Yamamoto, E. Yoshikawa
Department of Chemistry, Graduate School of Science
Tohoku University
Aoba, Sendai 980-8578 (Japan)
Fax: (+81)22-217-6784
E-mail: yoshi@yamamoto1.chem.tohoku.ac.jp

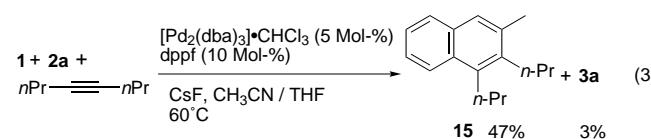


Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus der Palladium-katalysierten Dehydrobenzol-Dehydrobenzol-Alken-Insertionskaskade. L = Phosphanligand.

Pd-C-Bindung von **7** entsteht **8**, das sich durch eine intramolekulare Carbopalladierung unter Ringschluss in das Zwischenprodukt **9** umwandelt. Die darauf folgende β -Hydrid-Eliminierung liefert die phosphansubstituierte HPdCl-Spezies und **10**, das sich in das isomere 9-Methylphenanthren **3a** umlagert. Im Fall der substituierten Allylchloride greift Dehydrobenzol **6** wahrscheinlich überwiegend am weniger substituierten Ende des π -Allyl-Liganden von **11**, dem Analogen von **5**, an, wodurch die Bildung von **12** gegenüber der seines Regioisomers **13** bevorzugt ist. In Einklang damit ist der Anteil von **3b, e, f** im jeweiligen isolierten Isomerengemisch höher als der von **4b, e, f**. Die Bildung von **4e** stützt die β -Eliminierungs-Umlagerungs-Prozesse (**9** → **10** → **3**) im vorgeschlagenen Mechanismus; die Umlagerung der Doppelbindung in **4e** zur Bildung des Phenanthrengerüsts ist nicht möglich. Wie am Beispiel von **2d** deutlich wird, ist die Carbopalladierung (**8** → **9**) behindert, wenn der Allylligand in **11** in 2-Stellung substituiert ist (z. B. R³ = Me). Da wie bereits erwähnt eine intermolekulare Carbopalladierung zwischen π -Allylpalladiumkomplexen und Alkinen bisher nicht beschrieben wurde, setzten wir das π -Allylpalladiumchlorid-Dimer **14** mit 4-Octin unter verschiedenen Reaktionsbedingungen um. Es wurden jedoch keine Additionsprodukte erhalten, stattdessen wurden die Edukte zurückgewonnen. Dagegen lieferte die Reaktion von **14** (1 Äquiv.) mit **1** (1 Äquiv.) in Gegenwart von CsF (2 Äquiv.) in CH₃CN bei Raumtemperatur **3a** in 22% Ausbeute [Gl. (2)]. Dies beweist, dass die Dreifach-

bindung in Dehydrobenzol gegenüber der π -Allyl-Pd-Bindung viel reaktiver ist als eine gewöhnliche Dreifachbindung.

Durch die erfolgreiche Dehydrobenzol-Dehydrobenzol-Alken-Insertion ermutigt, untersuchten wir als Nächstes die kontrollierte Insertionssequenz Dehydrobenzol-Alkin-Alken. Die Reaktion von **1** (1 Äquiv.), **2a** (1 Äquiv.) und 4-Octin (2 Äquiv.) unter leicht modifizierten Bedingungen^[9] der Methode A ergab **15** in 47% Ausbeute neben einer kleinen Menge **3a** (3%) [Gl. (3)]. Wie bereits festgestellt,



erfolgt keine Insertion von 4-Octin in die π -Allyl-Pd-Bindung von **5**, sodass in der ersten Stufe dieser Carbopalladierung **7** entstehen sollte. Die zweite Stufe verläuft wahrscheinlich über eine Arylpalladierung vom Heck-Typ, weshalb 4-Octin selektiv an diesem Schritt teilnehmen könnte.

Wir konnten nachweisen, dass Dehydrobenzol aufgrund seiner reaktiven Dreifachbindung sehr gut für kontrollierte Carbopalladierungen geeignet ist, mit deren Hilfe Phenanthren- und Naphthalinderivate ausgehend von π -Allylpalladiumkomplexen bequem zugänglich sind. Die Reaktionen von Dehydrobenzol mit anderen Organopalladiumverbindungen werden derzeit untersucht.

Experimentelles

Stellvertretend für die Umsetzung der allylischen Chloride wird die von Allylchlorid **2a** beschrieben.

Methode A: **2a** (32.6 μ L, 0.4 mmol) wurde zu einer Suspension von wasserfreiem CsF (243 mg, 1.6 mmol), [Pd₂(dba)₃] · CHCl₃ (10.4 mg, 0.01 mmol) und dppf (11 mg, 0.02 mmol) in CH₃CN (1 mL) und THF (1 mL) gegeben, und die Mischung wurde einige Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von **1** (182.8 μ L, 0.8 mmol) wurde die Mischung 1 d bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Diethylether extrahiert. Die Extraktionslösung wurde über MgSO₄ getrocknet und eingeeignet. Die säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel) des Rückstands lieferte **3a** in 69% Ausbeute (53.1 mg).

Methode B: **2a** (32.6 μ L, 0.4 mmol) wurde zu einer Suspension von wasserfreiem CsF (486 mg, 3.2 mmol) und [Pd₂(dba)₃] · CHCl₃ (10.4 mg, 0.01 mmol) in CH₃CN (2 mL) gegeben. Die Mischung wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von **1** (365.6 μ L, 1.6 mmol, 4 Äquiv.) wurde die Mischung 3 h bei 80 °C gerührt und anschließend wie bei der Methode A angegeben aufgearbeitet, wobei **3a** in 70% Ausbeute (53.9 mg) erhalten wurde.

Eingegangen am 28. Juni 1999 [Z13646]

[1] a) „Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis“: L. S. Hegedus in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1995, S. 1–977; b) N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1081–1119.

[2] a) „Transition Metal Alkyne Complexes: Zirconium-Benzene Complexes“: S. L. Buchwald, R. D. Broene in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1995, S. 771–784; b) M. A. Bennett, E. Wenger, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1029–1042; c) zu Nickel-katalysierten Cyclisierungen von Substraten mit gespannten Doppelbindungen siehe: H. Hashmi, K. Polborn, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2399–2401.

- [3] a) D. Peña, S. Escudero, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2804–2806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2659–2661; b) D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5827–5828; c) Y. Himeshima, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1983**, 1211–1214.
- [4] a) Y. Yamamoto, M. Al-Masum, N. Asao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6019–6020; b) M. M. Slater, V. Gevorgyan, S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Commun.* **1996**, 17–18; c) N. Tsukada, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2588–2590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2477–2479; d) I. Kadota, A. Shibuya, Y. S. Gyoung, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10262–10263; e) N. Tsukada, A. Shibuya, I. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8123–8124.
- [5] a) „Transition Metal Allyl Complexes: Intermolecular Alkene and Alkyne Insertion“: W. Oppolzer in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 905–921; b) W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 39; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 38; c) R. Keese, R. Gridetti-Grept, B. Herzog, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1207–1210; d) R. C. Larock, K. Takagi, J. P. Burkhardt, S. S. Hershberger, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3759–3762; e) Y. Inoue, K. Ohuchi, T. Kawamata, J. Ishiyama, S. Imaizumi, *Chem. Lett.* **1991**, 835–836.
- [6] Die Insertion von Alkinen in π -Allylnickelkomplexe ist bekannt: a) F. Camps, J. M. Moretó, L. Pagès, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3147–3162; b) J. Montgomery, E. Oblinger, A. V. Savchenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4911–4920; c) G. G. Gómez, J. M. Moretó, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 878–879.
- [7] Beträchtliche Mengen Triphenylen (20–30%) entstanden als Nebenprodukt nach der Methode B, während nach der Methode A nur Spuren davon erhalten wurden.
- [8] Eine nicht identifizierte Verbindung mit einem Molekülpunkt bei m/z 282 wurde erhalten. Diese relative Molekülmasse entspricht einem Molekül, das aus drei Einheiten Dehydrobenzol und einer $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ -Einheit besteht.
- [9] Eine Mischung von $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ (5 Mol-%), dppf (10 Mol-%) und CsF (0.8 mmol) in CH_3CN (1 mL) und THF (1 mL) wurde mit **1** (0.4 mmol) 1 d bei 60°C umgesetzt. Danach wurde erneut CsF (0.8 mmol) zugegeben, und die Mischung wurde 1 d bei 60°C gerührt.

Geordnete zweidimensionale Monolagen von Au_{55} -Clustern**

Günter Schmid,* Monika Bäumle und Norbert Beyer

Hoch geordnete Strukturen von Nanopartikeln bieten attraktive physikalische Eigenschaften für den Einsatz in der Nanoelektronik.^[1–5] Metallteilchen mit einer Größe von 1–4 nm sind wegen ihrer speziellen physikalischen Eigenschaften, gekennzeichnet durch ihr Größenabhängiges Quantenverhalten, von besonderem Interesse.^[6] Die Elektronen nehmen nicht länger einen quasidelokalisierten dreidimensionalen Zustand ein, sondern sind in einem „nulldimensionalen Raum“ eingesperrt. Ligandenstabilisierte Metalcluster erwiesen sich als ideale Objekte zum Studium derartiger

[*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. M. Bäumle, Dipl.-Chem. N. Beyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
45117 Essen (Deutschland)
Fax: (+49) 201-193-4195
E-mail: guenter.schmid@uni-essen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 452), dem Fonds der Chemischen Industrie und dem MSWWF, Nordrhein-Westfalen, gefördert. Wir danken Prof. W. Heitz, Universität Marburg, für die Unterstützung mit Polymermaterialien.

Effekte. Mit seinen zwei frei beweglichen Elektronen repräsentiert $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ so etwas wie das „letzte Metall“.^[7]

Geordnete Arrangements solcher Quantenpunkte erlauben korreliertes Tunneln einzelner Elektronen (SET) bei Raumtemperatur,^[8, 9] die eigentliche Grundlage der Nanoelektronik. Die Realisierung dieser neuartigen Systeme, was die wohldefinierte, planare Anordnung einheitlicher Cluster erfordert, könnte das Tor zu einer neuen Computergeneration mit Speicherkapazitäten öffnen, die um den Faktor 10^5 – 10^6 höher sind als die derzeitigen.

Zahlreiche Gruppen konzentrieren sich auf die Erreichung dieses Ziels.^[10–14] Andres et al. berichteten über perfekte Lagen Alkanthiol-stabilisierter Goldpartikel von 3.7 nm Durchmesser.^[15] Eine andere Methode zur Erzeugung zweidimensionaler Lagen wurde von Möller et al. beschrieben, die Goldkolloide in geordneten Micellen herstellten.^[16] In der Vergangenheit haben wir intensiv an der Erzeugung von Monolagen durch chemische Fixierung ligandenstabilisierter Cluster auf modifizierten Substraten gearbeitet,^[17–20] konnten jedoch allenfalls dicht gepackte Teilchen beobachten, die nicht nennenswert geordnet waren.

Nun berichten wir über die erste erfolgreiche Präparation zweidimensionaler hexagonal und kubisch geordneter Gitter aus Au_{55} -Clustern auf Polymerfilmen durch Selbstorganisation. Die Monolagen wurden durch Eintauchen eines Polyethylenimmin(PEI)-modifizierten, kohlenstoffbeschichteten Kupfernetzes (für die Transmissionselektronenmikroskopie) in eine wässrige Lösung von $[\text{Au}_{55}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{12}\text{Cl}_6]$ -Clustern erhalten (Abbildung 1). Wegen der NH-Funktionen von PEI kommt es zu klassischen Säure-Base-Reaktionen. Die starken Wechselwirkungen zwischen den Clustern und der Oberfläche verhindern ein mechanisches Verschieben z. B. durch Waschen.

Zur Charakterisierung der Clusterarrangements diente die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bei 200 kV. Mit

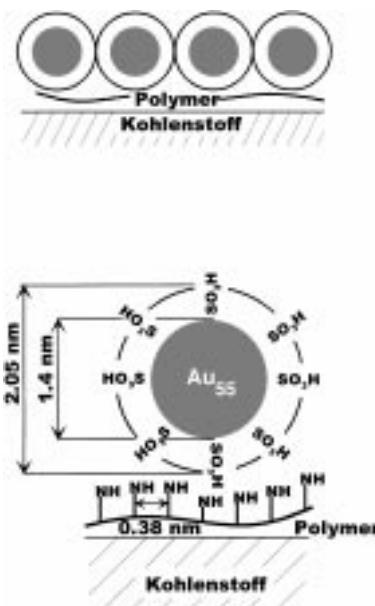


Abbildung 1. Schematischer Querschnitt durch eine Au_{55} -Monolage auf einem PEI-modifizierten, kohlenstoffbeschichteten Kupfernetz und eine Vergrößerung der Kontaktfläche mit charakteristischen Werten.