

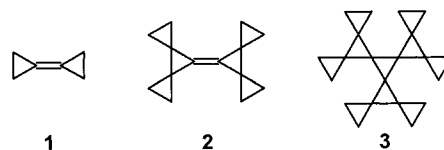
- [1] a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts—Syntheses—Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; b) F. J. Stoddart, T. Welton, *Polyhedron* **1999**, *18*, 3575–3591; c) J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, *372*, 659–663; d) M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1559–1562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1526–1529; e) H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 39–46; f) C. Bolm, N. Derrien, A. Seger, *Synlett* **1996**, 387–388; g) P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5708–5711; h) G. E. Oosterom, R. J. van Haaren, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Commun.* **1999**, 1119–1120; i) J.-J. Lee, W. T. Ford, J. A. Moore, Y. Li, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4632–4634; j) N. J. Hovestad, E. B. Eggeling, H. J. Heidebuchel, J. T. B. H. Jastrzebski, U. Kragl, W. Keim, D. Vogt, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1763–1765; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1655–1658; k) D. de Groot, J. C. de Wilde, R. J. van Haaren, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, E. B. Eggeling, D. Vogt, H. Kooijman, A. L. Spek, A. W. van der Made, *Chem. Commun.* **1999**, 1623–1624; l) C. Köllner, B. Pugin, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10274–10275; m) U. Lüning, T. Marquardt, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 222–227; n) N. Brinkmann, D. Giebel, G. Lohmer, M. T. Reetz, U. Kragl, *J. Catal.* **1999**, *183*, 163–168; o) T. Mizugaki, M. Ooe, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *145*, 329–333; p) C. Schlenk, H. Frey, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 3–14; q) S. C. Bourque, F. Maltais, W.-J. Xiao, O. Tardif, H. Alper, P. Arya, L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3035–3038; r) C. Bolm, N. Derrien, A. Seger, *Chem. Commun.* **1999**, 2087–2088.
- [2] Quervernetzte Dendrimere als Polymere ohne katalytische Eigenschaften: a) N. Moszner, T. Volkel, V. Rheinberger, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 621–631; b) M. Trollsås, M. A. Kelly, H. Claesson, R. Siemens, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4917–4924.
- [3] Quervernetzte Enzyme (CLECs) als Katalysatoren: N. S. Clair, Y.-F. Wang, A. L. Margolin, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 388–391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 380–383, zit. Lit.
- [4] Ein anderes Konzept verfolgen Seebach et al., wonach zunächst modifizierte TADDOLe, die Styryleinheiten in äußeren dendritischen Ästen enthalten, mit Styrol unter Bildung von quervernetzten organischen Polymeren copolymerisiert werden, die anschließend mit $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ zu chiralen recycelbaren Ti-Katalysatoren umgesetzt werden: H. Sellner, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2039–2041; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1918–1920. Zahlreiche verwandte Beispiele für den Einbau von Liganden in quervernetzte Polymere sind bekannt, siehe z. B.: b) S. J. Fritschel, J. J. H. Ackerman, T. Keyer, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3152–3157; c) S. Itsuno, Y. Sakurai, K. Ito, T. Maruyama, S. Nakahama, J. M. J. Fréchet, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 304–310; d) K. Nozaki, Y. Itoi, F. Shibahara, E. Shirakawa, T. Ohta, H. Takaya, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4051–4052.
- [5] a) S. Kobayashi, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 15–27; b) S. Kobayashi, S. Nagayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8977–8978; c) S. Kobayashi, S. Nagayama, *Synlett* **1997**, 653–654; d) D. Longbottom, *Synlett* **1999**, 2023.
- [6] Das Dendrimer **1** sowie weitere Poly(amino)-Dendrimere sind bei der Firma Aldrich erhältlich.
- [7] Diskussion über die Grenzen der BET-Methode: a) B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, **1992**; b) J. Seifert, G. Emig, *Chem. Ing. Tech.* **1987**, *59*, 475–484.
- [8] In Vorversuchen konnten wir zeigen, dass zur weiteren Erhöhung der mechanischen Stabilität die gemahlene Form von **3** durch ein Sol-Gel-Verfahren unter Verwendung von $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ oder $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ als Vorstufen in Kieselgel-Matrizen eingebaut werden kann. Solche Gele sind ebenfalls katalytisch aktiv.

Ein Bicyclopropyliden der dritten Generation: unkomplizierte Herstellung von 15,15'-Bis-(hexaspiro[2.0.2.0.0.2.0.1.0]pentadecyliden) und einem C_{2v} -symmetrischen verzweigten [15]Triangulan**

Malte von Seebach, Sergei I. Kozhushkov, Roland Boese, Jordi Benet-Buchholz, Dmitrii S. Yufit, Judith A. K. Howard und Armin de Meijere*

Professor Paul von Ragué Schleyer zum 70. Geburtstag gewidmet

Bicyclopropyliden **1**, das als eine interessante Laborkuriosität bei der ersten Herstellung im Jahre 1970 in Milligrammmengen erhalten wurde,^[1] ist inzwischen einfach zugänglich geworden^[2] und hat sich wegen seiner einzigartigen Reaktivität zu einem vielfältig einsetzbaren C_6 -Baustein für die organische Synthese entwickelt.^[3] Unter anderem ist es die beste Ausgangsverbindung für verschiedene verzweigte $[n]$ Triangulane – Kohlenwasserstoffe, die ausschließlich aus spiroanellierten Cyclopropan-Einheiten bestehen.^[4] Das perspirocyclopropanierte Analogon von **1**, ein Bicyclopropyliden **2** der zweiten Generation, wurde früher auf einem langwierigen, 14-stufigen Weg hergestellt^[5] und weiter zum perspirocyclopropanierten [3]Rotan **3** umgesetzt, welches mit seinen zehn spiroanellierten Cyclopropanringen das seinerzeit größtmögliche $[n]$ Triangulan war.^[6]

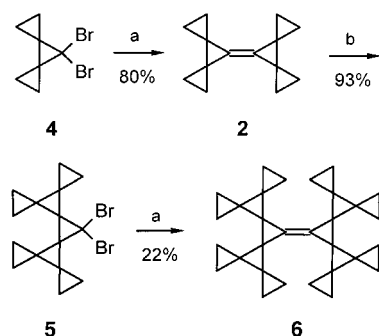


Der klassische Zugang zu substituierten Bicyclopropylidenen durch Dimerisierung von 1-Halogen-1-lithiocyclopropanen, die durch Umsetzung von 1,1-Dihalogencyclopropanen mit Alkylolithium-Reagentien erhalten werden können,^[7] ist

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. M. von Seebach, Dr. S. I. Kozhushkov
Institut für Organische Chemie der
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)
Fax: (+49) 551-399475
E-mail: ameijer1@uni-goettingen.de
Prof. Dr. R. Boese, Dr. J. Benet-Buchholz
Institut für Anorganische Chemie der
Universität-Gesamthochschule Essen
Universitätstraße 3–5, D-45117 Essen (Deutschland)
Dr. D. S. Yufit, Prof. Dr. J. A. K. Howard
Department of Chemistry, University of Durham
Durham, South Road, DH1 3LE (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom EPSRC (Großbritannien) unterstützt. M.v.S. dankt der Hermann-Schlosser-Stiftung für ein Promotionsstipendium. Die Autoren danken den Firmen BASF AG, Bayer AG, Chemetall GmbH, Degussa AG und Hüls AG für großzügige Chemikalienspenden sowie Prof. H. Butenschön, TU Hannover, für seine freundliche Hilfe bei den DSC-Messungen, Prof. Burkhard König, Universität Regensburg, für cyclovoltammetrische Messungen und Dr. Burkhard Knieriem, Universität Göttingen, für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.

kürzlich durch Beobachtungen von Neuenschwander et al. signifikant verbessert worden, wonach Kupfer(II)-Salze die Kupplung von 1-Brom-1-lithiocyclopropanen, die aus 1,1-Dibromcyclopropanen erhalten werden können, beträchtlich unterstützen, sodass substituierte Bicyclopropylidene in gut reproduzierbaren Ausbeuten entstehen.^[8] Wie wir nun fanden, kann diese Methode auch auf 7,7-Dibromdispiro[2.0.2.1]-heptan **4**,^[9] das Dibromcarben-Addukt von **1**, angewendet werden, wobei das perspirocyclopropanierte Bicyclopropyliden **2** in 80% Ausbeute isoliert wird (Schema 1). Damit



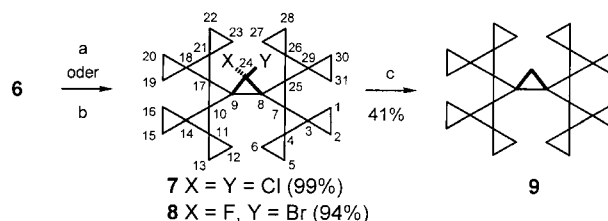
Schema 1. Synthese des Bicyclopropylidens **6**: a) CuCl_2 , THF, -95°C , Zugabe von BuLi während 1 h, dann -95°C , 1 h; b) CHBr_3 , KOH (Pulver), TEBA, CH_2Cl_2 , $0 \rightarrow 30^\circ\text{C}$, 5 h. TEBA = Benzyltriethylammonium.

ist dieser exotische Kohlenwasserstoff nunmehr auch in präparativ brauchbaren Mengen leicht zugänglich. Geradezu spektakulär ist, dass das Dibromid **5**, das Dibromcarben-Addukt von **2**,^[6] erneut reaktiv „dimerisiert“ werden kann, wobei das Bicyclopropyliden **6** der dritten Generation entsteht (Schema 1).^[10]

Obwohl seine Gesamtspannungsenergie $517 \text{ kcal mol}^{-1}$ übersteigt,^[11] ist das neue Cyclopropyl-überfrachtete Bicyclopropyliden **6** nahezu ebenso stabil (differentialkalorimetrischen Messungen zufolge bis zu ca. 230°C) wie das perspirocyclopropanierte Bicyclopropyliden **2**. Die Oxidationspotentiale dieser Alkene nehmen von **1** (1.58 V) über **2** (1.12 V, $\Delta E = 480 \text{ mV}$) zu **6** (0.98 V, $\Delta E = 140 \text{ mV}$) schrittweise ab. Dabei ist besonders bemerkenswert, dass die Cyclopropylgruppen der äußeren Sphäre in **6** noch einen signifikanten Einfluss ausüben, auch wenn dieser kleiner ist als der der Gruppen der äußeren Sphäre in **2**, wie der geringere Unterschied zwischen den Werten für **6** und **2** verglichen mit dem zwischen den Werten für **2** und **1** andeutet.

Erwartungsgemäß behindert die sterische Überfrachtung durch die erhöhte Zahl spiroanellierter Cyclopropanringe in **6** bestimmte Cycloadditionen. So konnte Dibromcarben nicht an die Doppelbindung in **6** addiert werden,^[12] weder unter Phasentransfer-Katalyse-Bedingungen noch unter den klassischen Bedingungen von Doering et al.^[13] und von Seyferth et al.^[14] Die Addition von Bromchlorcarben versagte ebenfalls unter all diesen Bedingungen, während 7-Brom-7-chlordispiro[2.0.2.1]heptan aus **1** in 77% Ausbeute nach dem Verfahren von Doering erhalten werden konnte. Das Alken **6** reagierte ebenfalls weder mit Diazocyclopropan, in situ gebildet aus *N*-Nitroso-*N*-cyclopropylharnstoff,^[15] noch mit Diazomethan in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.^[16] Mit sterisch weniger

anspruchsvollen Carbenen wie Dichlor- und Bromfluorcarben konnten jedoch die Dihalogen[15]triangulane **7** und **8** in exzellenten Ausbeuten erhalten werden (Schema 2).^[17]



Schema 2. Herstellung der verzweigten [15]Triangulane **7–9**. a) CHCl_3 , 50-proz. wässr. NaOH-Lösung, TEBA, RT, 3 d; b) CHBr_2F , 50-proz. wässr. NaOH-Lösung, TEBA, CH_2Cl_2 , RT, 3 d; c) Li, *t*BuOH, THF, $15-20^\circ\text{C}$, 3 d.

Für geraume Zeit erschien das perspirocyclopropanierte [3]Rotan **3** als das größte erzielbare verzweigte Triangulan. Doch nährt die gelungene Herstellung der Dihalogencarben-addukte **7** und **8** (Schema 2) aus dem Spirocyclopropan-überfrachteten Bicyclopropyliden **6** neue Hoffnungen, dass die Bildung noch höherer Aggregate von spiroanellierten Cyclopropanringen weiter vorangetrieben werden kann. Die reduktive Enthalogenisierung von **7** führte zum Kohlenwasserstoff **9** (Schema 2), der mit seinen fünfzehn spiroverknüpften Cyclopropanringen^[18] bereits einen neuen Rekord setzt.

Die Strukturen der Verbindungen **6–9** wurden durch Kristallstrukturanalyse gesichert.^[19] Die Längen der zentralen Doppelbindungen in **1** ($1.304(2) \text{ \AA}$), **2** ($1.305(4) \text{ \AA}$) und **6** ($1.305(3) \text{ \AA}$) sind nahezu identisch, und die typischen Unterschiede in den Bindungslängen der proximalen und distalen Bindungen der äußeren Spirocyclopropanringe im [3]Rotan^[20] und im perspirocyclopropanierten [3]Rotan **3**^[6] werden für **6** eine Sphäre weiter außen beobachtet (Abbildung 1). Die Strukturen von [15]Triangulan **9** und seinen Dihalogenderivaten **7** und **8** weisen sämtlich eine einzigartige Eigenschaft auf. Die beiden Spiropentan-Einheiten, die jeweils die zentrale Dispiro[2.0.2.1]heptan-Einheit bilden, haben in allen Verbindungen ihre normale C_2 -Symmetrie verloren. In **9** ist diese Deformation zugleich eine Verdrillung (d.h. eine Drehung der Ebene eines Cyclopropanringes gegenüber derjenigen des anderen) um -4.3° und $+5.8^\circ$ ($\Psi = 85.7^\circ$ bzw. 95.8° für die linke bzw. die rechte Spiropentan-Einheit; Abbildung 1) und eine Verbiegung (d.h. ein Abknicken der C_2 -Achse, die normalerweise die beiden Cyclopropanringe halbiert; Abbildung 1) um 11.7° ($\Phi = 168.3^\circ$ für beide Einheiten).^[21] Diese Deformation muss herrühren von der gegenseitigen Abstoßung der beiden voluminösen verzweigten [7]Triangulan-Fragmente, die am zentralen Cyclopropanring von **9** spiroanelliert sind, und geht offenbar einher mit einer signifikanten Änderung des Hybridisierungszustands der beiden zentralen Spirokohlenstoffatome, was zu einer bemerkenswerten Verkürzung der proximalen C-C-Bindung ($1.470(2) \text{ \AA}$) im zentralen Ring führt.^[22] Eine derartige Deformation wurde auch für das Dichlor[15]triangulan **7** beobachtet, jedoch mit einem geringeren Grad von Verbiegung ($\Phi = 169.9^\circ$) und deutlich geringerer Verdrillung ($\Psi = 89.0^\circ$).

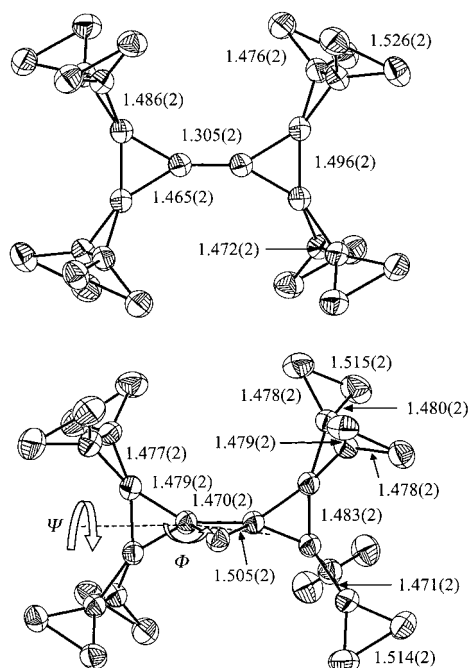


Abbildung 1. Kristallstrukturen des Bicyclopropylidens **6** (oben) und des [15]Triangulans **9** (unten). Die Bindungslängen [Å] sind Durchschnittswerte unter der Annahme von D_{2h} -Symmetrie für **6** und von C_{2v} -Symmetrie für **9**.^[19]

Das Bromfluor[15]triangulan **8** ist eine der wenigen bekannten Verbindungen mit geminal Bromfluor-substituiertem Kohlenstoffatom. Im sterisch überfrachteten [15]Triangulan-Gerüst sind der größere Brom- und der kleinere Fluorsubstituent an C24 bestmöglich offenbar nur mit unterschiedlichen Orientierungen der C-F- und C-Br-Bindungen untergebracht. Der Winkel zwischen der C-Br-Bindungsachse und der C9-C8-C24-Ebene beträgt nur 49.1° und der zwischen der C-F-Achse und derselben Ebene 58.2° . Die Kristallpackung der Moleküle von **8** ist ebenfalls bemerkenswert. Die dreigliedrigen Ringe der äußeren Sphäre an C4, C11, C18 und C26 bilden eine ausreichend große Tasche, welche den Br-Substituenten des benachbarten Moleküls sehr gut aufnehmen kann: Der kürzeste intermolekulare Abstand $\text{Br1} \cdots \text{H28B}$ ($2.97(1) \text{ \AA}$) ist ebenso groß wie die kürzesten intramolekularen Abstände $\text{Br1} \cdots \text{H312}$ und $\text{Br1} \cdots \text{H152}$ ($2.96(1)$ bzw. $2.98(1) \text{ \AA}$), während die Summe der van-der-Waals-Radien von Wasserstoff (1.20 \AA) und Brom (1.85 \AA)^[23] 3.05 \AA beträgt (Abbildung 2). Das zentrale Dispiro[2.0.2.1]heptan-Fragment in **8** ist ebenfalls verdreht und verbogen, doch offenbar führt das große Bromatom zu einer Verdrehung beider Seiten in der gleichen Richtung ($\Psi = 96.6$ und 93.3°) im Unterschied zur Situation in **9** ($\Psi = 85.7$ und 95.8°), während der Grad der Verbiegung ($\Phi = 169.9$ und 170.5°) annähernd der gleiche ist wie der in **9**.

Demnach eröffnet die „Dimerisierung“ von leicht herzustellenden Bromkupfercyclopropylidenen eine vielversprechende Route zu Verbindungen mit einer relativ großen Anhäufung von Spirocyclopropanringen. Es wird sich zeigen, ob aus **8** gebildete Kupferfluorcarbenoide unter geeigneten Bedingungen an Bicyclopropyliden **1** addiert oder gar „dimerisiert“ werden können, ohne sich umzulagern.

Eingegangen am 16. Februar 2000 [Z14717]

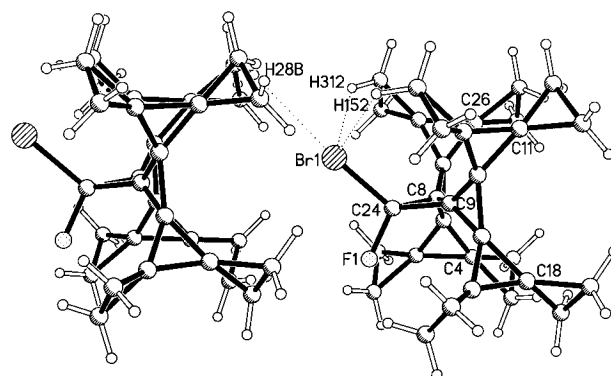


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Kristallpackung von 24-Brom-24-fluor[15]triangulan **8**.^[19]

- [1] P. Le Perche, J.-M. Conia, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1587–1588.
- [2] a) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Spaeth, N. S. Zefirov, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 502–505; b) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Späth, *Org. Synth.* **2000**, *79*, im Druck.
- [3] Übersichten: a) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, A. F. Khlebnikov, *Zh. Org. Khim.* **1996**, *32*, 1607–1626; A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, A. F. Khlebnikov, *Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.)* **1996**, *32*, 1555–1575; b) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, A. F. Khlebnikov, *Top. Curr. Chem.* **2000**, *207*, 89–147; c) neueste Anwendung in der kombinatorischen Chemie: A. de Meijere, H. Nüske, M. Es-Sayeol, T. Labahn, M. Schroen, S. Bräse, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3881–3884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3669–3672.
- [4] Übersichten: a) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 93–142; b) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov in *Advances in Strain in Organic Chemistry, Vol. 4* (Hrsg.: B. Halton), JAI Press, London, **1995**, S. 225–282; c) N. S. Zefirov, T. S. Kuznetsova, A. N. Zefirov, *Izv. Akad. Nauk* **1995**, 1613–1621; N. S. Zefirov, T. S. Kuznetsova, A. N. Zefirov, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Trans.)* **1995**, 1613–1621.
- [5] a) S. Zöllner, H. Buchholz, R. Boese, R. Gleiter, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1544–1546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1518–1520; b) S. Zöllner, Dissertation, Universität Hamburg, **1991**.
- [6] S. I. Kozhushkov, T. Haumann, R. Boese, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 426–429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 401–403.
- [7] W. R. Moore, H. R. Ward, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 2073; W. R. Moore, H. R. Ward, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4179–4181. Übersicht über die Dimerisierung von aus 1,1-Dibromcyclopropanen hergestellten Halogenmetallcyclopropylidenen siehe Lit. [3b].
- [8] a) M. Borer, T. Loosli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1991**, *45*, 382–386; b) T. Loosli, M. Borer, I. Kulakowska, A. Minder, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1144–1165; c) M. Borer, T. Loosli, A. Minder, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1311–1324; d) M. Borer, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2486–2501; e) R. Huwyler, X. Li, P. Bönzli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 1242–1249.
- [9] a) L. Fitjer, J.-M. Conia, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 832–833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 761–762; b) K. A. Lukin, N. S. Zefirov, D. S. Yufit, Yu. T. Struchkov, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9977–9984.
- [10] Systematischer Name: 15,15'-Bis(hexaspiro[2.0.2.0.0.2.0.2.0.1.0]pentadecyliden).
- [11] Diese abgeschätzte Gesamtspannungsenergie von **6** ergibt sich aus dem früher publizierten Additivitätsschema für Triangulane unter der Annahme einer Spannungsenergie von $77.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[3b] für die zentrale Bicyclopropylideneinheit; siehe z.B.: H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, S. I. Kozhushkov, V. N. Belov, S. P. Verevkin, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11854–11860.
- [12] Mehrere erfolglose Versuche zur Addition von Dibromcarben an sterisch überfrachtete Bicyclopropylidene sind beschrieben worden: a) Y. Fukuda, Y. Yamamoto, K. Kimura, Y. Odaira, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 877–878; b) A. Tubul, M. Bertram, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2219–2222. Auch Permethylobicyclopropyliden reagierte nicht mit

- Dibromcarben, das unter den verschiedensten Bedingungen erhalten wurde: c) M. von Seebach, Dissertation, Universität Göttingen, 2000.
- [13] a) W. von E. Doering; A. K. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6162–6165; b) W. von E. Doering, W. A. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5274–5277.
- [14] D. Seyferth, V. A. Mai, J. Y.-P. Mui, K. V. Darragh, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 4079–4081. Übersicht über Dihalogencyclopropanierungen: E. V. Dehmlo, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed., 1952–, Vol. E19b, **1989**, S. 1461–1627.
- [15] W. Kirmse, U. Jansen, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2607–2625, zit. Lit.
- [16] a) R. Paulissen, A. J. Hubert, P. Teyssie, P. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1465–1466; b) J. Kottwitz, H. Vorbrüggen, *Synthesis* **1975**, 636–637; c) A. J. Anciaux, A. J. Hubert, A. F. Noels, P. Teyssie, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 695–702. Übersichten: d) Yu. V. Tomilov, V. A. Dokichev, U. M. Dzhemilev, O. M. Nefedov, *Usp. Khim.* **1993**, 62, 847–886; e) Yu. V. Tomilov, V. A. Dokichev, U. M. Dzhemilev, O. M. Nefedov, *Russ. Chem. Rev.* **1993**, 62, 799–838.
- [17] Alle neuen Verbindungen wurden durch spektroskopische Methoden (¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS), Elementaranalysen und Kristallstrukturanalysen vollständig charakterisiert. **6**: Farbloser Feststoff, Schmp. 245–246 °C (Zersetzung); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.57–0.66 (m, 8H), 0.73–0.90 (m, 24H); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT): δ = 4.63 (8CH₂), 7.25 (8CH₂), 21.44 (8C), 26.57 (4C), 114.17 (2C); Elementaranalyse (%): ber. für C₃₀H₃₂ (392.6): C 91.78, H 8.22; gef.: C 91.64, H 8.09. – **7**: Farbloser Feststoff, Schmp. 212 °C (Zersetzung); ¹H-NMR: δ = 0.61–0.94 (m, 28H), 1.15–1.25 (m, 4H); ¹³C-NMR: δ = 4.99, 6.78, 7.01, 7.67 (4CH₂), 19.04 (8C), 17.85 (4C), 32.45 (2C), 37.69 (C); Elementaranalyse (%): ber. für C₃₁H₃₂Cl₂ (475.5): C 78.31, H 6.78, Cl 14.91; gef.: C 78.20, H 6.75, Cl 14.68. – **8**: Farbloser Feststoff, Schmp. 223–225 °C (Zersetzung); ¹H-NMR: δ = 0.61–1.00 (m, 30H), 1.34–1.42 (m, 2H); ¹³C-NMR: δ = 4.87, 4.98, 6.63, 6.80, 6.86, 6.98, 7.54 (2CH₂), 6.51 (d, ³J_{CF} = 3.8 Hz, 2CH₂), 17.55, 18.08, 18.96, 32.46 (2C), 18.63 (d, ⁴J_{CF} = 3.1 Hz, 2C), 31.88 (d, ³J_{CF} = 1.8 Hz, 2C), 34.08 (d, ³J_{CF} = 10.6 Hz, 2C), 90.60 (d, ¹J_{CF} = 320.7 Hz, C); Elementaranalyse (%): ber. für C₃₁H₃₂BrF (503.5): C 73.95, H 6.41, Br 15.87; gef.: C 73.84, H 6.38, Br 15.64. – **9**: Farbloser Feststoff, Schmp. 191–193 °C; ¹H-NMR: δ = 0.47–0.60 (m, 8H), 0.63–0.86 (m, 24H), 0.94 (s, 2H); ¹³C-NMR: δ = 3.02, 4.64, 5.99, 6.49 (4CH₂), 5.83 (CH₂), 18.00, 18.49, 27.64, 22.55 (2C); Elementaranalyse (%): ber. für C₃₁H₃₄ (406.6): C 91.57, H 8.43; gef.: C 91.81, H 8.56.
- [18] Systematische Namen: 24-Dichlor- (**7**), 24-Brom-24-fluor- (**8**), Tetradecapiro[2.0.2.0.0.0.0.2.0.2.0.0.2.0.0.1.0.0.2.0.2.0.0.0]untriacontan (**9**).
- [19] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-142835, -142836, -142041 und -142837 für **6–9** beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [20] R. Boese, T. Miebach, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1743–1748.
- [21] Zum Vergleich: in Spiropentan selbst betragen die Winkel ψ und ϕ 90.2 bzw. 179.6°, im Ethano-überbrückten Spiropentan dagegen 80.0 bzw. 154.0°; siehe z.B.: R. Boese, D. Bläser, K. Goman, U. H. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1501–1503.
- [22] Demnach ist das kürzlich beschriebene Additivitätsschema für die Bindungsparameter in $[n]$ Triangularen auch auf $[15]$ Triangulan **9** anwendbar; siehe z.B.: R. Boese, T. Haumann, E. D. Jemmis, B. Kiran, S. Kozhushkov, A. de Meijere, *Liebigs Ann.* **1996**, 913–919.
- [23] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.

Eine neue Palladium-katalysierte intramolekulare Cyclisierung: Synthese und Funktionalisierung von 1-Aminoindolderivaten

Makoto Watanabe,* Toshihide Yamamoto und Masakazu Nishiyama

Palladium-katalysierte Cyclisierungen eignen sich hervorragend für den Aufbau einer Vielzahl von Heterocyclen.^[1] Die Bildung des Indol-Ringsystems durch viele Methoden wurde beschrieben^[2] und ist aufgrund der pharmakologischen^[3] und physiologischen^[4] Aktivität mancher Indolderivate von besonderem Interesse. Die Palladium-katalysierte Synthese von Indolen ausgehend von *o*-Halogenanilin-Vorstufen ist eine der nützlichsten Methoden zur Synthese dieser Substanzen.^[5]

Die Palladium-katalysierte C-N-Bindungsknüpfung ist eine vielseitige Methode zur Synthese verschiedenartiger Arylamine aus Aminen und Halogenarenen.^[6] Auch die Umwandlung dieser Aminierungsprodukte in Indolderivate wurde untersucht. Zunächst wurde über die Palladium-katalysierte Cyclisierung von *o*-Brom- β -phenethylaminen berichtet, die nach anschließender Pd/C-vermittelter Dehydrierung der gebildeten Indoline Indolderivate mit Substituenten in 7-Stellung lieferte.^[7] Darüber hinaus wurden auch Palladium-katalysierte Kupplungen von Benzophenonhydrazonen mit Arylbromiden beschrieben. Die auf diesem Weg erhaltenen *N*-Arylhydrazone dienten als Edukte für Fischer-Indol-Synthesen.^[8] Die direkte Palladium-katalysierte Bildung des Indolrings durch N-Arylierung von Halogenarenen hingegen wurde bislang nicht beschrieben.

Wir berichteten darüber, dass mit dem sperrigen, elektronenreichen Liganden *Pt*Bu₃ in Palladium-katalysierten Aminierungen von Halogenarenen mit aliphatischen und aromatischen Aminen eine deutlich höhere katalytische Aktivität als mit anderen Phosphanen erzielt wird.^[9] Darauf folgten Arbeiten über den Einsatz von *Pt*Bu₃ und ein- sowie zweizähligen Phosphanen mit *P*-*t*Bu-Bindungen in Aminierungen,^[10] Arylethersynthesen,^[11] Suzuki-Kupplungen,^[10b, 12] Heck-Reaktionen^[13] und der Arylierung von Ketonen.^[14] Derartige Phosphane sind unter anderem deshalb vorteilhaft, weil sie die Umsetzung unreaktiver Chlorarene ermöglichen. Wir beschreiben hier eine neue Methode zur direkten Umwandlung *N,N*-disubstituierter Hydrazone von *o*-Chlorarylacetaldehyden **1** in 1-Aminoindolderivate **2** und **4** durch Palladium-katalysierten intramolekularen Ringschluss von **1** in Gegenwart von *Pt*Bu₃, 1,1'-Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)ferrocen (DB^tPF) und 2-(Dimethylaminomethyl)-1-(di-*tert*-butylphosphanyl)ferrocen **3** als Liganden [Gl. (1) und (2)].

o-Chlorarylacetaldehyde können aus käuflichen *o*-Chlorarylmethylchloriden hergestellt werden.^[11c] Aus diesen Alde-

[*] Dr. M. Watanabe, T. Yamamoto, M. Nishiyama
Yokkaichi Research Laboratory
Tosoh Corporation
1–8 Kasumi, Yokkaichi, Mie 510-8540 (Japan)
Fax: (+81)593-63-2641
E-mail: m-wata@tosoh.co.jp

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.