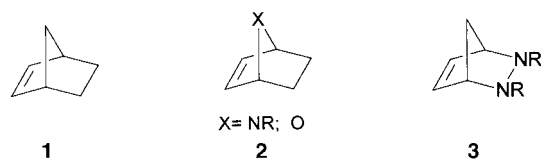


- [9] a) M. D. Levin, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7428; b) D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5157.
- [10] a) C.-Y. Su, X.-P. Yang, B.-S. Kang, T. C. W. Mak, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1775; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1725; b) C.-Y. Su, B.-S. Kang, C.-X. Du, Q.-C. Yang, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4843; c) C.-Y. Su, B.-S. Kang, Q.-C. Wang, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1831; d) C.-Y. Su, B.-S. Kang, H.-Q. Liu, Q.-C. Wang, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1998**, 1551; e) Y.-P. Cai, B.-S. Kang, C.-Y. Su, H.-X. Zhang, X.-P. Yang, L.-R. Deng, A.-W. Xu, Z.-Y. Zhou, A. S. C. Chan, *Chin. J. Struct. Chem.* **2001**, *20*, 201.
- [11] a) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469; b) C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Chem. Commun.* **1997**, 541; c) P. J. Stang, B. Olenyuk, D. C. Muddiman, T. D. Smith, *Organometallics* **1997**, *16*, 3094.
- [12] M. Fujita, S.-Y. Yu, T. Kusukawa, H. Funaki, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2192; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2082.
- [13] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1461.
- [14] Ein ähnliches <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für den Cu<sup>+</sup>-Komplex aus der Reaktion von MsTBim mit [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> in MeOH/MeCN/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (3:2:1:1) legt nahe, dass ein vergleichbarer Metallakäfig gebildet wird. Das Metall-Ligand-Verhältnis von 3:2 für [(Cu<sub>3</sub>(MsTBim)<sub>2</sub>)(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O ergibt sich aus der Elementaranalyse [%]: gef.: C 55.75, H 4.39, N 10.56; ber. (C<sub>145</sub>H<sub>136</sub>N<sub>24</sub>Cu<sub>6</sub>B<sub>6</sub>F<sub>24</sub>O): C 55.59, H 4.38, N 10.73. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 8.01 (s, 12H, H2), 7.97 (d, 12H, H4), 7.89 (d, 12H, H7), 7.58 (m, 12H, H6), 7.51 (m, 12H, H5), 7.37 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 7.14–7.28 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 5.57 (s, 24H, H8), 2.33 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 2.27 ppm (s, 36H, CH<sub>3</sub>).
- [15] a) J. A. Whiteford, C. V. Lu, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2524; b) J. A. Whiteford, P. J. Stang, S. D. Huang, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5595; c) A. Lützen, A. R. Renslo, C. A. Schalley, B. M. O'Leary, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7455; d) M. J. Hardie, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2483; e) T. N. Parac, M. Scherer, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1288; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1239.
- [16] A. Pfizner, D. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1555.
- [17] C.-Y. Su, Y.-P. Cai, C.-L. Chen, H.-X. Zhang, B.-S. Kang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 359.
- [18] a) J. Xu, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3055; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2878; b) A. J. Terpin, M. Ziegler, D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 157; c) F. Ibukur, T. Kusukawa, M. Futiga, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8561.
- [19] Elementaranalyse [%]: gef.: C 50.40, H 3.67, N 8.84; ber. (C<sub>82</sub>H<sub>74</sub>N<sub>12</sub>Ag<sub>3</sub>F<sub>9</sub>O<sub>9</sub>S<sub>3</sub>): C 50.19, H 3.80, N 8.57. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 8.09 (d, 6H, H4), 8.02 (s, 6H, H2), 7.91 (d, 6H, H7), 7.54 (m, 6H, H6), 7.46 (m, 6H, H5), 7.36 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 7.13–7.28 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 5.70 (s, 12H, H8), 2.34 (s, 18H; CH<sub>3</sub>), 2.29 ppm (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>).
- [20] Strukturdaten von [Ag<sub>3</sub>(MsTBim)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: *M<sub>r</sub>* = 2132.35, monoklin, Raumgruppe C2/c, *a* = 25.866(5), *b* = 18.041(4), *c* = 22.125(4) Å, β = 96.90(3)°, *V* = 10250(4) Å<sup>3</sup>, *T* = 293 K, *Z* = 4, 8663 unabhängige Reflexe, *R*<sub>1</sub> = 0.0744 und *wR*<sub>2</sub> = 0.1981 für 5554 beobachtete [*I* > 2σ(*I*)] Reflexe. CCDC-183553 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)). Das CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anion ist entlang der C<sub>2</sub>-Achse fehlgeordnet.

## Zweistufige, stereoselektive Hydrazidoarylierung von 1,3-Cyclopentadien\*\*

Min-Liang Yao, Gunadi Adiwidjaja und Dieter E. Kaufmann\*

Die erste Palladium-katalysierte Hydrophenylierung von Norbornen **1** wurde von Larock et al.<sup>[1]</sup> 1989 publiziert; seitdem hat das große synthetische Potenzial der Hydroarylierung<sup>[2]</sup> und insbesondere ihrer asymmetrischen Variante<sup>[3]</sup> mit bicyclischen Alkenen zum einstufigen Aufbau von drei Asymmetriezentren eine Reihe von Folgearbeiten induziert. Das gilt in besonderem Maße für die Hydroarylierung der 7-aza- und oxabicyclischen Alkene **2**<sup>[2b–d,3c]</sup> (Schema 1), da diese



Schema 1. (Hetero)norbornene **1–3** als Ausgangsmaterialien für Hydroarylierungsreaktionen.

Syntheseroute auch in der asymmetrischen Variante schnell zu dem biologisch hochaktiven Alkaloid Epibatidin<sup>[4]</sup> und seinen Analoga führt. Da wir sowohl an der Hydroarylierung bicyclischer Alkene selbst wie an dem anschließenden Einsatz dieser Produkte zur stereoselektiven Synthese substituierter Cyclopentanderivate interessiert sind, haben wir die Hydroarylierung mit nachfolgender reduktiver Spaltung der gut zugänglichen<sup>[5]</sup> 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]heptene **3** untersucht,<sup>[6]</sup> bei denen die N–N<sup>[7]</sup> oder C–N-Bindung<sup>[8]</sup> eine Sollbruchstelle darstellt.

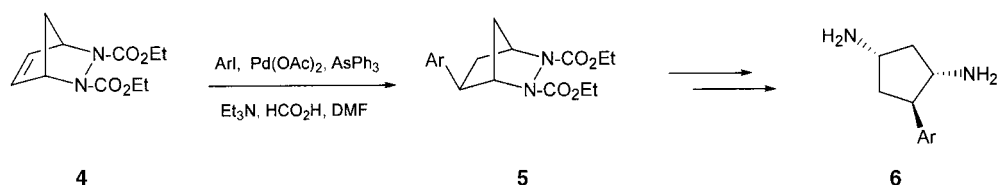
Kürzlich haben wir über die erste Palladium-katalysierte Hydroarylierung von **4**, eines N,N'-Diethoxycarbonyl-substituierten Derivats von **3**, unter Verwendung von Triethylamin als Base berichtet.<sup>[6]</sup> Die anschließende selektive N–N-Spaltung eröffnet einen hochstereoselektiven Weg zu *trans*-4-Aryl-*cis*-1,3-diaminocyclopentanen **6** (Schema 2).

Dieses Ergebnis veranlasste uns, die Hydroarylierung der sterisch stärker gehinderten und starrereren tri- bzw. tetracyclischen Diels-Alder-Addukte von 1,3-Cyclopentadien mit den sehr reaktiven Azodienophilen 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion **7a** und 2,3-Phthalazin-1,4-dion **7b** zu untersuchen. Die

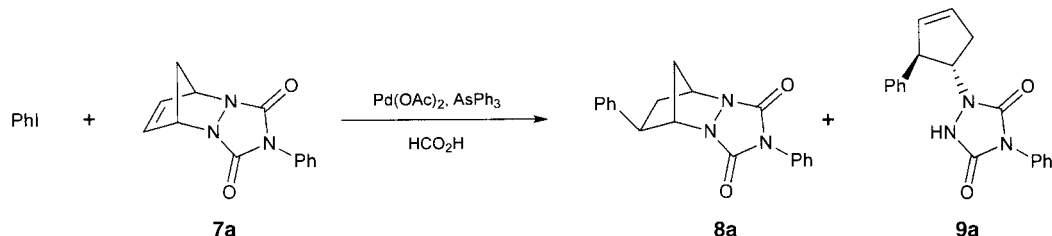
[\*] Prof. Dr. D. E. Kaufmann, Dr. M.-L. Yao  
Institut für Organische Chemie  
Technische Universität Clausthal  
Leibnizstraße 6  
38678 Clausthal-Zellerfeld (Deutschland)  
Fax: (+49) 5323-72-2834  
E-mail: [dieter.kaufmann@tu-clausthal.de](mailto:dieter.kaufmann@tu-clausthal.de)

Dr. G. Adiwidjaja  
Mineralogisch-Petrographisches Institut  
Universität Hamburg  
Grindelallee 48  
20146 Hamburg (Deutschland)

[\*\*] Palladium-Catalyzed Reactions, 4; Teil 3 siehe Lit. [6]. Der Bayer AG, Leverkusen, und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.



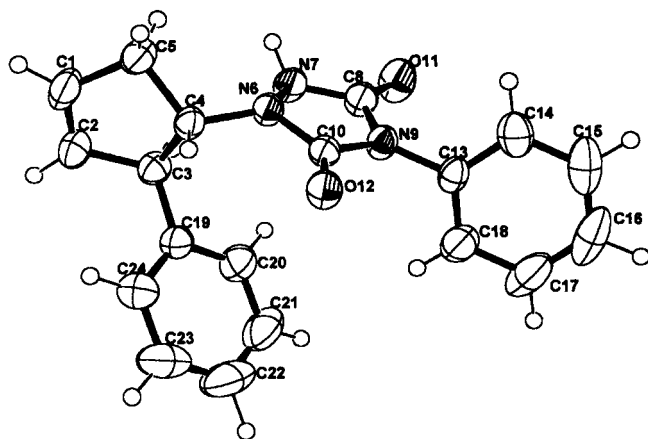
Schema 2. Stereoselektive Synthese dreifach substituierter Cyclopentanderivate.

Tabelle 1. Einfluss von Base und Temperatur auf die Reaktion von **7a** mit PhI.

Versuch	Reaktionsbedingungen <sup>[a]</sup>	Ausb. [%] <sup>[b]</sup> <b>8a</b>	Ausb. [%] <sup>[b]</sup> <b>9a</b>
1	Et <sub>3</sub> N; DMF; 65 °C	21	9
2	Et <sub>3</sub> N; DMF; 50 °C	22	14
3	Et <sub>3</sub> N; DMF; 20 °C	31	20
4	NaOAc; DMSO; 20 °C	31	28
5	NaF; DMSO; 65 °C	18	46
6	LiCl; DMSO; 65 °C	3	25

[a] Reaktionsbedingungen: 2.5 mol % Pd(OAc)<sub>2</sub>, 11 mol % AsPh<sub>3</sub>, **7a** (1.0 Äquiv.), PhI (1 Äquiv.), Base (3.5 Äquiv.), HCO<sub>2</sub>H (3.0 Äquiv.) in 4 mL Lösungsmittel. [b] Isolierte Ausbeuten, bezogen auf die eingesetzte Menge von **7a**.

Reaktion von **7a** mit Iodbenzol wurde als Modellsystem zur Optimierung der Reaktionsbedingungen gewählt; einige Versuche sind in Tabelle 1 angegeben. Zuerst wurden die Reaktionsbedingungen (Et<sub>3</sub>N, DMF, 65 °C, Versuch 1), die sich bei der Hydroarylierung von **4** bewährt hatten, genutzt. Außer 21 % des erwarteten Produkts **8a** entstand zu 9 % **9a** als Ergebnis einer C-N-Spaltung, bei dem es sich formal um das Ergebnis einer 1,2-Hydrazidoarylierung an das primär eingesetzte 1,3-Cyclopentadien handelt. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten legen nahe, dass ausschließlich das *trans*-konfigurierte Isomer **9a** gebildet wurde. Die bei Fünfringsystemen schwierige, stereochemisch eindeutige Zuordnung dieser Struktur wird durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert (Abbildung 1).<sup>[9,10]</sup>

Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **9a** im Kristall.

Die niedrige Ausbeute an **8a** hängt mit der mangelnden Stabilität des Edukts **7a** gegenüber dem basischen Triethylamin bei 65 °C zusammen; in der Literatur ist die Spaltung durch KOH<sup>[11]</sup> und Hydrazin<sup>[12]</sup> beschrieben. Die Absenkung der Reaktionstemperatur von über 50 (Versuch 2) auf 20 °C (Versuch 3) führte bereits zu einer Gesamtausbeute von über 50 %. Bemerkenswert ist einerseits die im Vergleich zu **4** deutlich erhöhte Reaktivität von **7a**, die bereits bei Raumtemperatur eine Addition zulässt, zum anderen die starke Zunahme des Nebenproduktes **9a** bei fallender Reaktionstemperatur. Durch Einsatz eines größeren Katalysator/Ligand-Anteils ließ sich die Ausbeute jedoch ebenso wenig weiter steigern wie durch einen Überschuss an Iodbenzol. Dagegen erwies sich die Verwendung anorganischer Basen als erfolgreich: Eine heterogene Mischung aus Natriumacetat und DMSO (Versuch 4) führte bereits zu einer annähernden Gleichverteilung von **8a** und **9a**. In den vergangenen Jahren hat sich der Einsatz von Alkalimetallfluoriden in Palladiumkatalysierten Reaktionen als vorteilhaft erwiesen.<sup>[13]</sup> Mit Natriumfluorid in DMSO verlief die Umsetzung bei Raumtemperatur noch sehr schleppend, während bei 65 °C (Versuch 5) unter sauren Bedingungen (Ameisensäure)<sup>[14]</sup> die Hydroarylierung zurückgedrängt wurde und **9a** als Hauptprodukt mit einer Gesamtausbeute von 64 % entstand. Der Einsatz von Lithiumchlorid als Base führte fast ausschließlich zur Bildung des formalen Hydrazidoarylierungsprodukts **9a**, die Ausbeute sank jedoch drastisch.

Nachdem wir die optimalen Reaktionsbedingungen herausgefunden hatten (Tabelle 1, Versuch 5), untersuchten wir die Anwendungsbreite der Reaktion bei Einsatz der polycyclischen Diazaalkene **7a/b** mit drei Aryliodiden (Tabelle 2). Die Verwendung von Natriumfluorid als Base erlaubt danach

Tabelle 2. Palladium-katalysierte Reaktion von (Het)Aryliodiden mit **7a/b**.

Versuch <sup>[a]</sup>	Alken	ArI	Ausb. [%] <sup>[b]</sup> <b>8a–f</b>	Ausb. [%] <sup>[b]</sup> <b>9a–f</b>
1	<b>7a</b>		18 (21) <b>8a</b>	46 (9) <b>9a</b>
2	<b>7b</b>		3 <b>8d</b>	67 <b>9d</b>
3	<b>7a</b>		5 (18) <b>8b</b>	63 (5) <b>9b</b>
4	<b>7b</b>		4 <b>8e</b>	64 <b>9e</b>
5	<b>7a</b>		7 (11) <b>8c</b>	63 (7) <b>9c</b>
6	<b>7b</b>		6 <b>8f</b>	69 <b>9f</b>

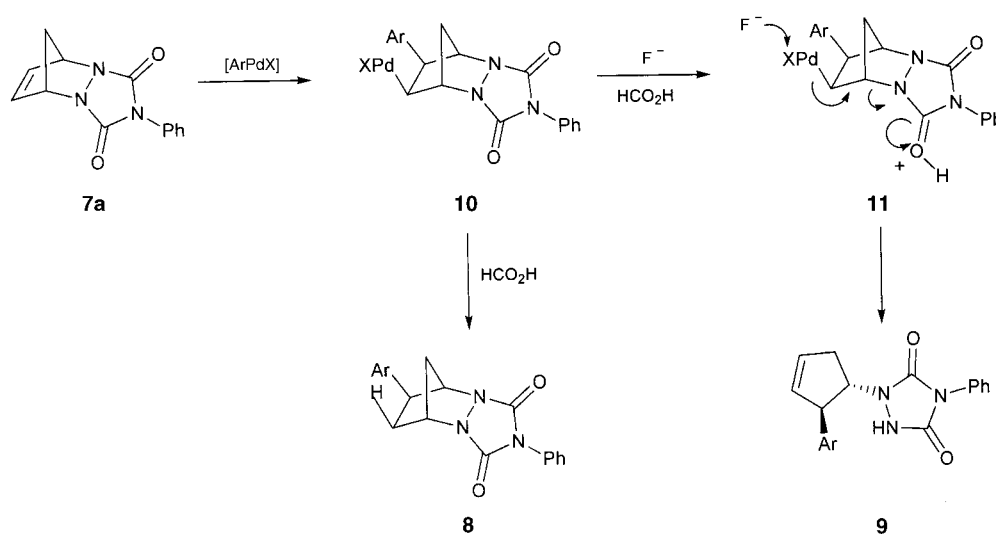
[a] Reaktionsbedingungen: 65 °C, 2.5 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>, AsPh<sub>3</sub> (11 mol%), Alken (1.0 Äquiv.), ArI (1.5 Äquiv.), NaF (3.5 Äquiv.), HCO<sub>2</sub>H (3.0 Äquiv.) in 4 mL DMSO. [b] Isolierte Ausbeuten, bezogen auf eingesetztes Alken; die eingeklammerten Ausbeuten wurden unter den Reaktionsbedingungen von Versuch 1, Tabelle 1 erhalten.

arylierung zu dem *trans*-konfigurierten **9a** führen könnte. Die Umsetzung von **7a** mit Ameisensäure oder Salzsäure in DMF oder DMSO bei 65 °C führte jedoch nicht einmal in Spuren zu dem geöffneten Produkt. Auf diesem Ergebnis aufbauend schlagen wir den in Schema 3 dargestellten Mechanismus vor. Im ersten Schritt findet eine *syn*-Addition einer [ArPdX]-Spezies an die bicyclische C-C-Doppelbindung von **7a** unter Bildung von **10** statt. Diese Zwischenstufe kann dann entweder durch Formiate oder sogar Ameisensäure selbst zu dem Hydroarylierungsprodukt **8** reduziert werden. Ähnlich wie die Halogenidanionen F<sup>−</sup> und Cl<sup>−</sup> stabilisieren elektronenarme Aromaten **10** offenbar gegenüber einer Reduktion, sodass als Konkurrenzreaktion eine – bevorzugt säurekatalysierte – Isomerisierung (s. **11**) zu **9** stattfinden kann. Diese Methode erlaubt einen neuen, einfachen Zugang zu *trans*-3,4-disubstituierten Cyclopentenderivaten, einer Klasse von Zwischenprodukten und biologisch aktiven Verbindungen, die auf anderem Weg nicht leicht zugänglich ist.

Eingegangen am 30. Januar 2002,  
veränderte Fassung am  
20. Juni 2002 [Z18613]

im Unterschied zum Triethylamin die selektive Herstellung der Öffnungsprodukte **9a–f** in guten Ausbeuten.

Mechanistisch sind mehrere Reaktionspfade denkbar. Die Spaltung einer C–N-Bindung in diazabicyclischen Verbindungen durch Säurekatalyse<sup>[15a]</sup> oder Erwärmen<sup>[15b]</sup> ist bekannt. Bei einem zweistufigen Verlauf könnte so aus **7a** primär ein N-Cyclopentadienyl-substituiertes Phenylurazol gebildet werden, dessen nachfolgende, regioselektive Hydro-

Schema 3. Mechanismus der Palladium-katalysierten C–N-Spaltung von **7a**.

- [1] R. C. Larock, P. L. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1368.
- [2] a) A. Arcadi, F. Marinelli, E. Bernocchi, E. S. Cacchi, G. Ortari, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, 249; b) S. C. Clayton, A. C. Regan, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7493; c) J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, *Synlett* **1999**, 114; d) L. Dolci, F. Dolle, H. Valette, F. Vaufray, C. Fuseau, M. Bottlaender, C. Crouzel, *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, 7, 467; e) J. M. Brunel, A. Heumann, G. Buono, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1946.
- [3] a) H. Brunner, K. Kramler, *Synthesis* **1991**, 1121; b) S. Sakuraba, K. Awano, K. Achiwa, *Synlett* **1994**, 291; c) J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1997; d) J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, *Synlett* **1999**, 804; e) X.-Y. Wu, H.-D. Xu, Q.-L. Zhou, A. S. C. Chan, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, 11, 1255; f) J. M. Brunel, M.-H. Hirlemann, A. Heumann, G. Buono, *Chem. Commun.* **2000**, 1869.
- [4] a) T. F. Spande, H. M. Garaffo, M. W. Edwards, H. J. C. Yeh, L. Pannell, J. W. Daly, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3475; b) C.-M. Zhang, M. L. Trudell, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7189, zit. Lit.
- [5] a) O. Diels, J. H. Bolm, W. Koll, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1925**, 443, 242; b) T. Gillis, J. D. Hagarty, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 330; c) P. F. Vogt, M. J. Miller, *Tetrahedron* **1998**, 54, 1317; d) S. Iwasa, K. Tajima, S. Tsushima, H. Nishiyama, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5897.
- [6] J. Storsberg, M. V. Nandakumar, S. Sankaranarayanan, D. E. Kaufmann, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 177.
- [7] a) A. K. Forrest, R. R. Schmidt, G. Huttner, L. Jibril, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1984**, 1981; b) S. Grabowski, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7951; c) Y. Gong, M. J. Bausch, L.-H. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 1, zit. Lit.
- [8] L. Bray, S. C. Dolan, B. Halter, J. W. Lackey, M. B. Schilling, D. J. Tapolczay, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4483.
- [9] Röntgenstrukturanalyse: Strukturlösung mit Direkten Methoden und Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung (SHELX97<sup>[10]</sup>). **9a** (C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 319.13): monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>(1)/c, a = 17.3890(10), b = 11.3510(10), c = 19.9100(10) Å, α = 90, β = 156.100(10), γ = 90°, V = 1592.16(19) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.332 Mg m<sup>-3</sup>, T = 293 K, 21 904 gemessene, 3656 kristallographisch unabhängige und 3473 Reflexe mit I > 2σ(I), MoKα-Strahlung, λ = 0.71073 Å, θ<sub>max</sub> = 27.50°, R[I > 2σ(I)]: R<sub>1</sub> = 0.0424, wR<sub>2</sub> = 0.1400, wR<sub>2</sub> = 0.1959 (alle Daten), 286 Parameter, anisotrope thermische Parameter, H-Atome isotrop. CCDC-173237 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).
- [10] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), University of Göttingen, Göttingen (Germany), **1998**.
- [11] a) D. H. R. Barton, X. Lusich, J. S. Ramirez, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 2995; b) M. Tada, A. Oikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 727; c) S. F. Nelsen, Y.-C. Wang, R. K. Hiyashi, D. R. Powell, F. A. Neugebauer, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2981.
- [12] W. Adam, L. A. Arias, O. De Lucchi, *Synthesis* **1981**, 545.
- [13] Verwendung von KF als Base: a) G. W. Kabalka, R. M. Pagni, C. M. Hair, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1423; b) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2570; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2413; c) J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9550; d) A. F. Littke, C.-Y. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4020; e) M.-L. Yao, M.-Z. Deng, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 9083; f) M. G. Andreu, A. Zapf, M. Beller, *Chem. Commun.* **2000**, 2475; g) G. W. Kabalka, V. Namboodiri, L. Wang, *Chem. Commun.* **2001**, 775; Verwendung von CsF als Base: h) W. Shen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5575; i) D. W. Old, T. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9722.
- [14] Typische Experimentelle Vorschrift: Eine Lösung von Pd(OAc)<sub>2</sub> (5.6 mg, 0.025 mmol) und AsPh<sub>3</sub> (33.7 mg, 0.11 mmol) in trockenem DMSO (4 mL) wurde unter Stickstoff bei 65 °C 15 min gerührt. Dann wurden **7a** (241 mg, 1.0 mmol), NaF (147 mg, 3.5 mmol), Iodbenzol (306 mg, 1.5 mmol) und HCO<sub>2</sub>H (138 mg, 3.0 mmol) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 16 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde 50 mL gesättigte Natriumchlorid-Lösung zugesetzt, die Reaktionsmischung mit Ethylacetat extrahiert und mit

MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Petrol-ether/Ethylacetat 9:1): Mischung aus **8a** (18 %) und **9a** (46 %). **8a**: Farblose Kristalle, Schmp. 174–175 °C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 1.92–2.21 (m, 3H), 2.42–2.55 (m, 1H), 3.52–3.59 (m, 1H, HC-Ph), 4.72 (s, 1H, H<sub>Brückenkopf</sub>), 4.80 (s, 1H, H<sub>Brückenkopf</sub>), 7.16–7.55 ppm (m, 10H, H<sub>Aryl</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, die Multiplizitäten der <sup>13</sup>C-NMR-Signale wurden mithilfe der DEPT-Sequenz bestimmt, + steht für CH und CH<sub>3</sub>, – für CH<sub>2</sub> und o für C): δ = 35.00 (–), 36.25 (–), 45.29 (+), 60.33 (+), 64.87 (+), 125.38 (+), 126.95 (+), 127.07 (+), 128.31 (+), 128.85 (+), 129.15 (+), 131.52 (o), 140.26 (o), 156.71 (o, C=O), 156.96 ppm (o, C=O); MS (EI): m/z (%) = 320 (15, M<sup>+</sup> + 1), 319 (59, M<sup>+</sup>), 214 (100), 143 (20), 142 (19), 115 (17), 104 (43), 91 (30); IR: ν<sub>max</sub> = 3056, 3011, 1776, 1716, 1598, 1501, 1415, 735, 697 cm<sup>-1</sup>. HRMS: Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 319.1321; gef. 319.1321. **9a**: Farblose Kristalle, Schmp. 187–189 °C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 2.49–2.63 (m, 1H), 2.77–2.92 (m, 1H), 4.03–4.07 (m, 1H, HC-Ph), 4.74–4.84 (m, 1H, HC-N), 5.73–5.83 (m, 1H, HC=), 5.90–5.96 (m, 1H, HC=), 7.17–7.49 (m, 10H, H<sub>Aryl</sub>), 9.07 ppm (br. s, 1H, HN); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 35.26 (–), 54.28 (+), 64.30 (+), 125.44 (+), 127.15 (+), 127.36 (+), 128.23 (+), 128.74 (+), 129.09 (+), 129.63 (+), 131.13 (o), 132.73 (+), 141.48 (o), 152.21 (o, C=O), 154.09 ppm (o, C=O); MS (EI): m/z (%) = 320 (16, M<sup>+</sup> + 1), 319 (68, M<sup>+</sup>), 215 (16), 214 (100), 143 (22), 142 (21), 104 (57), 91 (26); IR: ν<sub>max</sub> = 3160, 3059, 1772, 1687, 1595, 1493, 1378, 700, 676 cm<sup>-1</sup>; HRMS: Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 319.1321; gef. 319.1321.

- [15] a) R. Giger, R. Rubinstein, D. Ginsburg, *Tetrahedron* **1973**, 29, 2387; b) P. G. Gassman, R. C. Hoye, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2498.

## Biomimetisches Modell eines pflanzlichen Photosystems bestehend aus einem rekombinanten Lichtsammelkomplex und einem Terrylenfarbstoff\*\*

Henriette Wolf-Klein, Christopher Kohl,  
Klaus Müllen und Harald Paulsen\*

Chlorophyll(Chl) *a/b* trägt als Lichtsammelantenne zur Photosynthese in höheren Pflanzen bei, indem es Lichtenergie absorbiert und diese in photosynthetische Reaktionszentren weiterleitet, wo die Umwandlung in elektrochemische Potentiale stattfindet. Die Komponenten dieser Photosynthese-Lichtsammelantenne, nämlich der lichtsammlende Chl-*a/b*-Komplex (LHC), erfüllen diese Funktion mithilfe von zahlreichen proteingebundenen Pigmenten, Carotinoiden sowie Chl *a* und *b*, welche die absorbierte Energie schnell

[\*] Prof. Dr. H. Paulsen, Dr. H. Wolf-Klein  
Institut für Allgemeine Botanik  
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz  
Müllerweg 6, 55099 Mainz (Deutschland)  
Fax: (+49) 6131-3923787  
E-mail: [paulsen@mail.uni-mainz.de](mailto:paulsen@mail.uni-mainz.de)

C. Kohl, Prof. Dr. K. Müllen  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde unterstützt durch das BMBF (Zentrum für multifunktionelle Werkstoffe und miniaturisierte Funktionseinheiten), die Stiftung Rheinland Pfalz für Innovation (8031-38 2 61/248) und den Fonds der Chemischen Industrie (H.P.). H.W.-K. bedankt sich für ein Stipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes.