

SS-Bindungen thermisch sehr empfindlich sind und sich oft schon bei 50–150°C zersetzen.

Eingegangen am 5. Juli 1977 [Z. 802 b]

CAS-Registry-Nummern:
S₇O: 60828-66-2.

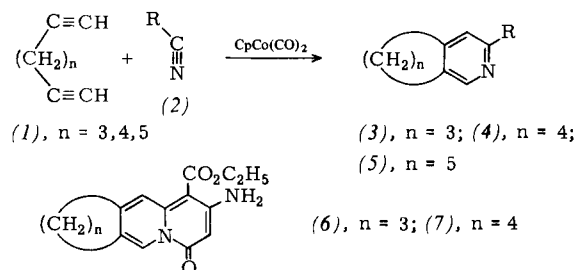
- [1] 50. Mitteilung über Schwefel-Verbindungen. – 49. Mitteilung: R. Steudel, R. Reinhardt, F. Schuster, Angew. Chem. 89, 756 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 10 (1977).
- [2] R. Steudel, T. Sandow, Angew. Chem. 88, 854 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 772 (1976).
- [3] a) R. Steudel, Angew. Chem. 87, 683 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 655 (1975); b) Spectrochim. Acta 31 A, 1065 (1975).
- [4] J. Passmore, P. Taylor, T. Whidden, P. White, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 689.
- [5] P. Luger, H. Bradaczek, R. Steudel, M. Rebsch, Chem. Ber. 109, 3441 (1976).
- [6] M. Schmidt, E. Wilhelm, T. Debaerdemaeker, E. Hellner, A. Kutoglu, Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 153 (1974).
- [7] Die Werte für die Ionen S₇⁴⁺ und S₇I⁺ sind wegen der zusätzlichen Bindungsenergie [3a] zum Koordinatenursprung hin verschoben, jedoch gilt für S₇I⁺ offenbar eine analoge Beziehung.

Cobalt-katalysierte einstufige Synthese von anellierten Pyridinen^[**]

Von Alaric Naiman und K. Peter C. Vollhardt^[*]

Der Pyridinring als Strukturbestandteil komplizierter Gerüste ist in Heterocyclen von synthetischem und medizinischem Interesse weit verbreitet. Wir berichten über einen neuen Zugang zu solchen Gruppierungen: die cobalt-katalysierte Cooligomerisation von Diacetylenen^[1] mit Nitrilen. Diese Methode erlaubt die einstufige Bildung von oligoheterocyclischen Systemen unter starker Chemo- und Regioselektivität; funktionelle Gruppen und mittelgroße (siebengliedrige) Ringe werden toleriert^[2]. So katalysiert käufliches Dicarbonyl(cyclopentadienyl)cobalt unter den Bedingungen der Verdünnungsmethode die Cooligomerisation der Diene (1) oder (8) mit einer Fülle von substituierten Nitrilen (2) zu den Heterocyclen (3) bis (7) (Tabelle 1) mit bemerkenswerter Selektivität und in guten Ausbeuten^[3]. Die Bildung der 5,6,7,8-Tetrahydroisochinoline (4) ist besonders wertvoll, da diese Verbindungen sonst nicht leicht zugänglich sind^[4].

Einige Befunde sind bemerkenswert. 1. Im Gegensatz zu früheren Angaben^[1,2] ist ein großer Überschuß eines der Reagentien (besonders des Nitrils) unnötig und verbessert die Ausbeute nicht. 2. Die Cyclisierung von (1), n=3 oder 4, mit überschüssigem Cyanessigester ergibt die neuartigen 7,8-



[*] A. Naiman, Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt
Department of Chemistry, University of California, Berkeley, und Materials and Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory Berkeley, California 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 22479), der National Science Foundation (CHE76-01783), (zum Teil) von den Cancer Research Funds der University of California und von der A. P. Sloan Foundation unterstützt. Wir danken Dr. R. P. Philp und Herrn S. C. Brown für die Aufnahme der GC/MS-Daten.

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen.

(2)	R	(3)–(7)	n	Ausb. [%]
(2a)	n-C ₄ H ₉	(3a)	3	67
(2b)	C ₆ H ₅	(3b)	3	56
(2a)	n-C ₄ H ₉	(4a)	4	77
(2b)	C ₆ H ₅	(4b)	4	70 [5]
(2c)	CH ₃	(4c)	4	81 [6]
(2d)	CH ₂ OCH ₃	(4d)	4	62
(2e)	CO ₂ C ₂ H ₅	(4e)	4	5.9 [7]
(2f)	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	(4f)	4	47
(2g)	CH ₂ CH ₂ CN	(4g), (4h)	4	[a]
(2h)	C ₆ F ₅	(4i), (4j), (4k)	4	2.7 [b, c] [8]
(2i)	C(CH ₃) ₃	(4l)	4	47
(2a)	n-C ₄ H ₉	(5a)	5	43
(2b)	C ₆ H ₅	(5b)	5	54
(2f)	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	(6)	3	37 [d]
(2f)	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	(7)	4	22 [d]

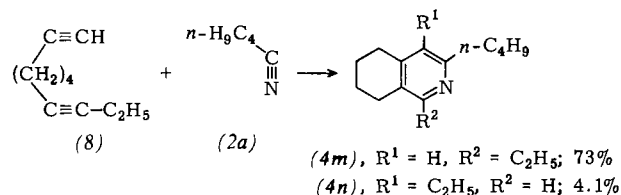
[a] Mischung der Produkte (4g) und (4h) mit R=CH₂CH₂CN (Ausb. 30%) bzw. CH₂CH₂-3-(5,6,7,8-Tetrahydroisochinolinyl) (Ausb. 19%).

[b] Mischung der Produkte (4i), (4j) und (4k) mit R=C₆F₅, C₆F₄H bzw. C₆F₃H₂ (3.5:5.5:1).

[c] GC/MS-Analyse: DuPont-492-I-Instrument mit gekoppeltem Varian-Aerograph Modell Nr. 204 (lineares Temperaturprogramm), Glaskapillarsäule (ca. 600 cm × 0.1 cm) mit 3% Dexsil auf 80/100 Gaschrom Q.

[d] Mit überschüssigem (2f).

anellierten 2-Amino-4-oxo-4H-chinolin-1-carboxylate (6) bzw. (7), die über die 3-(Tetrahydroisochinolinyl)acetate [vgl. (4f)] durch Kondensation mit einem zweiten Äquivalent Nitril entstehen. 3. Bei der Umsetzung von 1,7-Decadiin (8) mit Valeronitril (2a) wird eine Regioselektivität beobachtet, die zur bevorzugten Bildung von (4m) auf Kosten von (4n) führt (17:1)^[9]. 4. Stark elektronenziehende Gruppen scheinen nachteilig zu sein, wenn sie direkt am Nitril-Kohlenstoffatom gebunden sind.



Die Chemospezifität der Reaktion könnte auf der Ligandenselektivität einer Co^{III}-Spezies beruhen, wie sie (formal) in einem intermediären, aus (1) oder (8) erhaltenen Cobaltacyclopentadien vorliegt. Während die besser rückbindende Co^I-Spezies im Katalysator die Komplexbildung mit den CC-Dreifachbindungen in (1) und (8) bevorzugt, wählt der intermediäre Cobaltacyclus das Nitril als besseren σ-Donor, so daß ein Pyridin- und kein Benzolring als Endprodukt entsteht.

Arbeitsvorschrift

Ethyl-3-(5,6,7,8-tetrahydroisochinolinyl)acetat (4f): 15 ml o-Xylol, unter Stickstoff zum Rückfluß erhitzt, wurden während 117 h mit einer Lösung von 650 µl (5.00 mmol) 1,7-Octadiin (1), n=4, 531 µl (5.00 mmol) Cyanessigsäureethylester (2f) und 63 µl (0.50 mmol) (C₅H₅)Co(CO)₂ in 15 ml Xylol versetzt (alle Reagentien waren von Sauerstoff befreit). Nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde die Reaktionsmischung an Silicagel (60 g, Elution mit Ether) chromatographiert. Das rohe (4f) ließ sich durch Mikrodestillation (85–105°C/0.01 Torr) in ein klares, analytisch reines Öl überführen (510 mg=47%).

Eingegangen am 31. Mai 1977,
in veränderter Form am 20. Juli 1977 [Z. 803]

CAS-Registry-Nummern:

(1), n=3: 2396-63-6 / (1), n=4: 871-84-1 / (1), n=5: 2396-65-8 /
 (2a): 110-59-8 / (2b): 100-47-0 / (2c): 75-05-8 / (2d): 1738-36-9 /

(2e): 623-49-4 / (2f): 105-56-6 / (2g): 110-62-1 / (2h): 773-82-0 /
 (2i): 630-18-2 / (3a): 63797-41-1 / (3b): 63797-43-3 / (4a): 63797-40-0 /
 (4b): 53937-37-4 / (4c): 37009-20-4 / (4d): 63797-44-4 / (4e): 63797-26-2 /
 (4f): 63797-27-3 / (4g): 63797-28-4 / (4h): 63797-29-5 / (4i): 63797-30-8 /
 (4j): 63797-31-9 / (4k): 63797-32-0 / (4l): 63797-33-1 / (4m): 63797-34-2 /
 (4n): 63797-35-3 / (5a): 63797-36-4 / (5b): 63797-37-5 / (6): 63797-38-6 /
 (7): 63797-39-7 / (8): 63815-29-2 /
 Dicarbonyl(cyclopentadienyl)cobalt: 12078-25-0.

- [1] Anwendung dieser Methode zur Synthese komplizierter Carbocyclen siehe W. G. L. Aalbersberg, A. J. Barkovich, R. L. Funk, R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. 97, 5600 (1975); R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhardt, Angew. Chem. 87, 744 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 712 (1975); J. Am. Chem. Soc. 99, 4058 (1977); R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 833; J. Am. Chem. Soc. 98, 6755 (1976); 99, 5483 (1977); K. P. C. Vollhardt, Acc. Chem. Res. 10, 1 (1977).
- [2] Die cobalt-katalysierte Cocyclisierung von Monoacetylenen mit Nitrilen führt zu komplizierten Mischungen: A. Naiman, K. P. C. Vollhardt, unveröffentlicht; siehe auch Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 280; Tetrahedron Lett. 1973, 3383; Synthesis 1976, 26; H. Bönemann, R. Brinkmann, H. Schenklun, ibid. 1974, 575; H. Bönemann, R. Brinkmann, ibid. 1975, 600.
- [3] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte analytische und spektrale Daten.
- [4] F. W. Vierhapper, E. L. Eliel, J. Org. Chem. 40, 2729 (1975).
- [5] P. Schiess, C. Monnier, P. Ringe, E. Sendi, Helv. Chim. Acta 57, 1676 (1974).
- [6] E. Ochiai, M. Takahashi, Itsuu Kenkyusho Nempo 1971, 15.
- [7] R. M. Anderson, G. R. Clemo, G. A. Swan, J. Org. Chem. 19, 2579 (1954).

Tabelle 1. Reaktionen (1a) → (2).

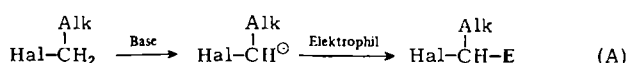
Alk	Elektrophil	E	Produkt (2)	
			Ausb. [%]	Fp [°C]
C ₂ H ₅	I-CH ₃	CH ₃	72	84 (Et ₂ O/THF 95:5)
C ₃ H ₇	O=C(C ₆ H ₅) ₂	C(C ₆ H ₅) ₂ OH	45	214-215 (CHCl ₃)
C ₄ H ₉	Br-(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	51	181 (Et ₂ O/THF 95:5)
C ₄ H ₉	O=C(C ₆ H ₅) ₂	C(C ₆ H ₅) ₂ OH	93	210 (CHCl ₃)
C ₄ H ₉	CO ₂	COOH	64	126 (Et ₂ O/THF 95:5)

- [8] Ähnlichen Befund siehe S. A. Gardner, E. F. Tokas, M. D. Rausch, J. Organometal. Chem. 92, 69 (1975).
- [9] Dies steht im Gegensatz zum Befund, daß bei Cocyclisierungen von Di- mit Monoacetylenen in einigen Fällen die sterisch stärker behinderten Benzole entstehen: R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhardt, Angew. Chem. 89, 413 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 399 (1977).

Vielseitiges Prinzip zur Synthese funktionalisierter Kohlenwasserstoffe via Organoarsenverbindungen^[**]

Von Thomas Kauffmann, Rolf Joußen und Annegret Woltermann^[*]

Unter den nicht realisierbaren Reaktionen der organischen Chemie wäre die nach Gleichung (A) sehr nützlich, da sich das Halogen im Endprodukt gegen eine Vielfalt anderer Substituenten austauschen läßt^[1]. Die im folgenden beschriebene Ersatz-Reaktion (B) macht sich die vorzügliche Eignung von Organoarsengruppen als Halogenäquivalente zunutze.



Wie Methylphenylarsanoxid^[2] können die daraus darstellbaren^[2] höheren Homologen (1a) mit Lithium-diisopropyl-

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. R. Joußen, A. Woltermann
 Organisch-chemisches Institut der Universität
 Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] Neue Reagentien, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 4. Mitteilung: Th. Kauffmann, R. Joußen, A. Woltermann, Chem. Ber., im Druck.

amid an der Methylengruppe in α-Stellung zum As-Atom metallisiert werden. So zugängliche Verbindungen (1b) bieten mannigfache Möglichkeiten zur Synthese funktionalisierter Kohlenwasserstoffe: Nach der Umsetzung mit Elektrophilen (Tabelle 1) kann der Diphenylarsanoxid-Teil quantitativ zur Arsan-Stufe reduziert und dann gegen Halogen (Cl, Br, I) ausgetauscht werden (Tabelle 2). Wie an zwei Beispielen gezeigt, kann außerdem die letztgenannte Reaktion im Eintopf-Verfahren mit nucleophilen Substitutionsreaktionen kombiniert werden (Tabelle 3). Als Reagens zum Austausch der Diphenylarsanyl-Gruppe gegen Chlor erwies sich Sulfonylchlorid (Erhitzen äquimolarer Mengen in Chlorbenzol auf 132°C) besonders günstig.

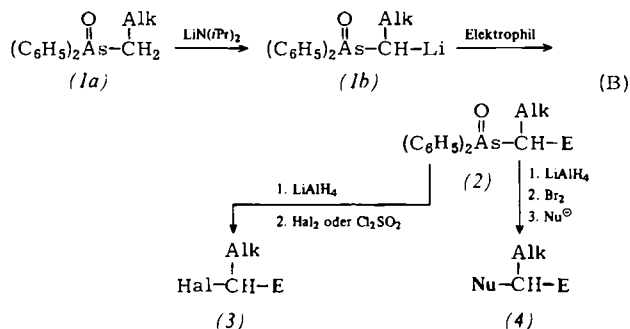


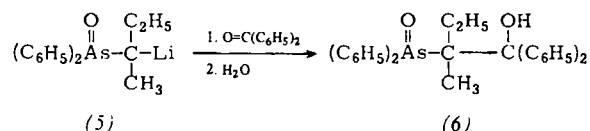
Tabelle 2. Reaktionen (2) → (3) [3].

Alk	E	Reagens	Hal	Ausb. [%]
C ₂ H ₅	CH ₃	Cl ₂ SO ₂	Cl	77
C ₂ H ₅	CH ₃	Br ₂	Br	93
C ₂ H ₅	CH ₃	I ₂	I	95
C ₄ H ₉	COOH	Br ₂	Br	56

Tabelle 3. Reaktionen (2) → (4) [3].

Alk	E	Nucleophil	Nu	Ausb. [%]
C ₂ H ₅	CH ₃	KOH	OH	64
C ₂ H ₅	CH ₃	NaSC ₆ H ₅	SC ₆ H ₅	71

Auch an der Methingruppe von sec-Butyldiphenylarsanoxid bewirkt Lithium-diisopropylamid H/Li-Austausch. Das Lithiierungsprodukt (5) (80%) reagierte mit Benzophenon zu (6) (Ausb. 37%; Fp = 140°C, aus Chloroform).



Die Struktur der noch nicht beschriebenen Verbindungen ist durch Elementaranalysen, ¹H-NMR- und Massenspektren gesichert.