

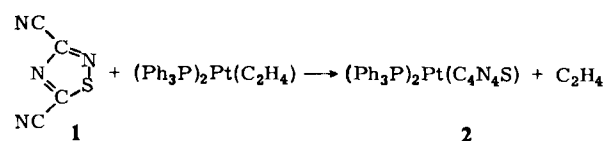
Insertion von Platin in die Schwefel-Stickstoff-Bindung eines 1,2,4-Thiadiazols: Synthese eines sechsgliedrigen Metallaheterocyclus**

Von Herbert W. Roesky*, Hartmut Hofmann, Peter G. Jones und George M. Sheldrick

Professor Gerhard Fritz zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Bedeutung von Koordinationsverbindungen des Platins hat in den letzten Jahren enorm zugenommen, besonders interessant erscheint ihre Anwendung in der Homogenkatalyse und der Krebstherapie^[1].

Mit 1,2,4-Thiadiazol-3,5-dicarbonitril **1**, das auf einfache Weise aus Dicyan und Schwefel hergestellt werden kann^[2,3], reagiert Ethenbis(triphenylphosphan)platin(0) unter Bildung des Chelatkomplexes **2**, der einen neuartigen C₂N₂SPt-Heterocyclus enthält.



Die Pt-Insertion erfolgt an der SN-Bindung von **1**. Auch 1,2,5-Thiadiazole sowie 1,2,5-Selenadiazole ergeben bei der Umsetzung mit dem Pt⁰-Komplex ähnliche Produkte^[4].

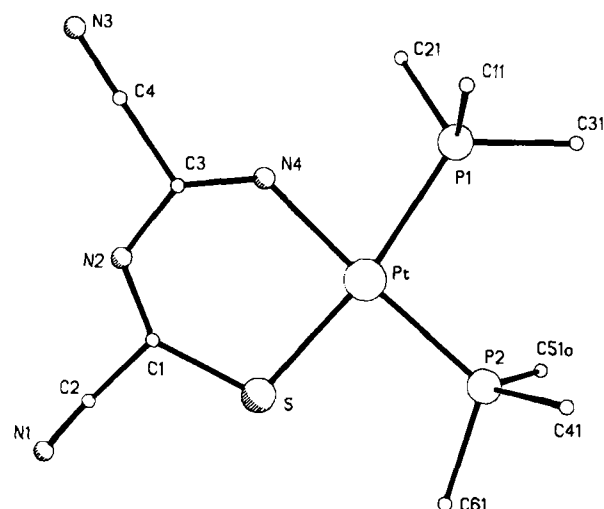


Abb. 1. Struktur des Platinkomplexes **2** im Kristall (nur die ersten Atome der Phenylringe sind abgebildet). Raumgruppe P1̄, $a = 1002.0(3)$, $b = 1294.2(3)$, $c = 1749.7(5)$ pm, $\alpha = 96.24(2)$, $\beta = 101.98(2)$, $\gamma = 103.30(2)^\circ$, $Z = 2$; $R = 0.050$ für 6828 absorptionskorrigierte Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$, MoK α -Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$. Die Verfeinerung wurde dadurch erschwert, daß die Elementarzelle 1.5 ungeordnete Moleküle Dioxan enthält und ein Phenylring ungeordnet ist. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Pt-S 229.2(5), Pt-P1 231.1(4), Pt-P2 230.8(4), Pt-N4 201.6(8), S-C1 172(1), C1-N2 130(2), N2-C3 140(1), C3-N4 126(1), P1-P2 98.5(3), P1-Pt-N4 78.4(4), P2-Pt-S 89.9(2), N4-Pt-S 93.3(4), Pt-S-C1 106.9(6), S-C1-N2 134(1), C1-N2-C3 120(1), N2-C3-N4 134(1), C3-N4-Pt 128(1). Das Platinatom ist planar koordiniert (größte Abweichung 7 pm für N4); der Chelatligand (S bis N4) ist ebenfalls planar, das Platinatom weicht jedoch um 34 pm aus dieser Ebene ab. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen beträgt 12.8° . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50865, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, H. Hofmann, Dr. P. G. Jones, Prof. G. M. Sheldrick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die Reaktion **1**→**2** verläuft bei Raumtemperatur mit hohen Ausbeuten^[5]. Die Verbindung **2** ist weder sauerstoff- noch hydrolyseempfindlich. Beim Umkristallisieren^[5] werden Lösungsmittelmoleküle in das Kristallgitter eingelagert, die leicht wieder abgegeben werden. Das IR-Spektrum von **2**^[5] zeigt im C \equiv N-Valenzschwingungsbereich eine Absorptionsbande bei 2230 cm^{-1} , die im Spektrum von **1** nicht auftritt. Die Röntgen-Strukturanalyse bestätigt das Vorliegen eines sechsgliedrigen Rings (Abb. 1).

Eingegangen am 5. März 1984 [Z 737]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

- [1] A. R. Amundsen, E. W. Stern in Kirk-Othmer: *Encyclopaedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., Vol. 18, Wiley-Interscience, New York 1982, S. 254.
- [2] H. W. Roesky, K. Keller, J. W. Bats, *Angew. Chem.* 95 (1983) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 881; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1323.
- [3] H. W. Roesky, H. Hofmann, K. Keller, W. Pinkert, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 2681.
- [4] H. W. Roesky et al., unveröffentlicht.
- [5] Zu 0.19 g (1.40 mmol) **1** in 10 mL wasserfreiem Toluol werden 1.04 g (1.40 mmol) des Ethen-Komplexes (Ph₃P)₂Pt(C₂H₄) in 15 mL Toluol bei Raumtemperatur langsam getropft. Es entsteht ein hellgelber, feinkristalliner Niederschlag, der nach 12 h abfiltriert und aus Dichlormethan, Dioxan oder Tetrahydrofuran umkristallisiert wird. Man erhält so 0.95 g (80%) orangefarbene Kristalle von **2**. IR (Nujol): 2230, 1445, 1100, 1025, 740, 695 cm⁻¹.

Spiro[2.3]hexane durch C₄+C₂-Verknüpfung**

Von Udo H. Brinker* und Michael Boxberger

Von den Kleinringcarbenen gehen nur Cyclobutylidene **7** ausschließlich intramolekulare Reaktionen ein^[2,3]. Wir berichten über erste intermolekulare Additionen von **7** (Carbenoid) an Olefine zum direkten Aufbau von Spiro[2.3]hexanen **8**.

Diazocyclobutan **2**^[4] (IR: $\nu_{\text{CN}_2} = 2030\text{ cm}^{-1}$), das in einer Blitzpyrolyseapparatur^[5] durch Sublimation bei 140–160°C (ca. 10^{-4} Torr) aus dem Tosylhydrazon-Natriumsalz **1** erzeugt wird, reagiert mit den Styrolen **3a**, **b** zu den 4,5-Dihydro-3H-pyrazolen **4a**, **b**^[6]. Daneben entstehen das Azin **9**^[4], Methylencyclopropan **10** und Cyclobuten **11** (siehe Tabelle 1). **10** und **11** sind die typischen Produkte der intramolekularen Reaktion des aus **2** erzeugten Cyclobutylidens **7**^[2a,7]. Die 1,3-dipolare Cycloaddition von **2** und den Styrolen **3a**, **b** zu **4a**, **b** verläuft regioselektiv^[8]. Durch die trans-ständige Methylgruppe in **3c** tritt offenbar im Übergangszustand eine so starke sterische Hinderung auf, daß die Reaktion zu **4c**^[6] nahezu ausbleibt. Unter den angewendeten Reaktionsbedingungen werden offenbar keine Spiro[2.3]hexane **8** gebildet, wie durch analytische HPLC bei der Umsetzung von **2** mit **3a** gezeigt werden konnte. **4a** setzt erst oberhalb ca. 120°C (760 Torr) N₂ frei unter Bildung von **8a**. In CCl₄ lagert sich **4a** bei 80°C innerhalb von 10 min hauptsächlich in das 4,5-Dihydro-1H-pyrazol **5a**^[6] um. Bestrahlung (Philips HPK 125W, 20 min) von **4a** in Ether liefert **8a** in 83% Ausbeute. Die Spirohexane **8a**–**c** werden dagegen via **4** durch Photolyse einer Lösung von **1** mit den Styrolen **3a**–**c** erhalten.

Die metallorganische Erzeugung von **7** (Carbenoid)^[7e] bei –70°C durch Umsetzung von 1,1-Dibromcyclobutan **6** mit Methylolithium in Gegenwart der Olefine **3** ergibt die

[*] Priv.-Doz. Dr. U. H. Brinker, Dipl.-Chem. M. Boxberger
Abteilung für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

[**] Carben-Umlagerungen, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 16. Mitteilung: [1].

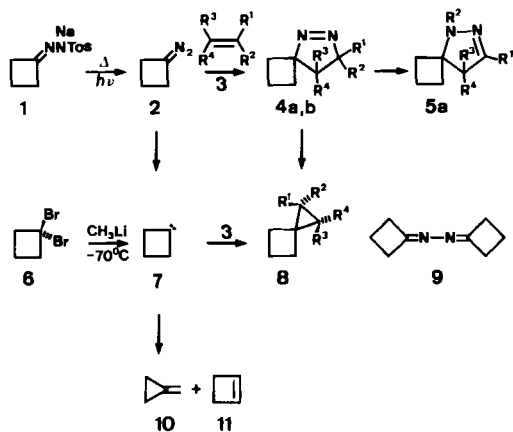


Tabelle 1. Reaktionen von 2, 1 und 6 in Gegenwart der Olefine 3. Bedingungen: Reaktion 2 + 3: 140°C/10⁻⁴ Torr, -273→0°C. Reaktion 1 + 3: hν, 2 d, RT, Et₂O. Reaktion 6 + 3: CH₃Li/LiBr, Et₂O, -70→0°C.

| Edukte | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | 8 | 10 | Ausbeuten [%] [a] | 11 | 4 | 9 |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|--------|-------------------|---------|-------------|---------|
| 2 | 3a | Ph | H | H | H | | 17.4 [b] | 3.1 [b] | 11.0 [c, d] | 1.2 [c] |
| 2 | 3b | Ph | Me | H | H | | 11.3 | 2.4 | 4.5 | 3.9 |
| 2 | 3c | Ph | H | H | Me | | 9.3 | 1.7 | 0.3 | 0.7 |
| 2 | — | — | — | — | — | | 18.6 | 3.7 | | 2.9 |
| 1 | 3a | Ph | H | H | H | 35 [c] | [e] | [e] | | |
| 1 | 3b | Ph | Me | H | H | 11 | [e] | [e] | | |
| 1 | 3c | Ph | H | H | Me | 0.2 | [e] | [e] | | |
| 6 | 3a | Ph | H | H | H | 55 | 3.7 | 0.5 | | |
| 6 | 3b | Ph | Me | H | H | 56 | [f] | [f] | | |
| 6 | 3c | Ph | H | H | Me | 57 | [f] | [f] | | |
| 6 | 3d | Me | H | Me | H | 31 | [f] | [f] | | |
| 6 | 3e | Me | H | H | Me | 27 | [f] | [f] | | |

[a] An isolierten Verbindungen. [b] Bestimmung durch GC mit 2-Butin als internem Standard. [c] Wie [b], jedoch mit Biphenyl. [d] Bei der GC (Temp.: Säule 180°C, Inj. 220°C) zerfällt 4 vollständig zu 8. [e] Analyse entfällt, da 10 und 11 während der Photolyse entweichen. [f] Nicht bestimmt.

Spiro[2.3]hexane 8^[9]. Zusätzlich erhält man jeweils ca. 5–10% 1-Brom-1-methylcyclobutan^[10], das durch Methylierung der aus 6 erzeugten Organolithium-Verbindung resultieren dürfte. 7 (Carbenoid) addiert sich an *cis*-3d und *trans*-2-Buten 3e stereospezifisch. Die konkurrierenden Reaktionen zu 10 und 11 laufen in 7 nur noch in untergeordnetem Ausmaß ab. Die Ausbeuten an Spirohexanen sind höher oder ähnlich wie die der Spiropentane, die durch intermolekulare Alkenadditionen von Cyclopropylenen entstehen^[2,11], deren intramolekulare Reaktionen erschwert sind.

Die vorgestellte neuartige C₄+C₂-Verknüpfung eröffnet einen bequemen Zugang zu einer Vielzahl interessanter Spiro[2.3]hexane, die sonst nur durch aufwendigere Synthesen erhältlich sind^[12].

Eingegangen am 13. August,
ergänzt am 12. Oktober 1984 [Z 963]

[1] U. H. Brinker, L. König, *Chem. Lett.* 1984, 45.

[2] a) W. Kirmse: *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., Academic Press, New York 1971; b) W. M. Jones, U. H. Brinker in A. P. Marchand, R. E. Lehr: *Pericyclic Reactions*, Vol. 1, Academic Press, New York 1977.

[3] Der Versuch, 2 oder 7 an Bicyclobutyliden zu addieren, blieb erfolglos: L. K. Bee, J. W. Everett, P. J. Garratt, *Tetrahedron* 33 (1977) 2143.

[4] D. E. Applequist, D. E. McGreer, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1965.

[5] U. H. Brinker, L. König, *Chem. Ber.* 116 (1983) 882.

[6] Die neuen Verbindungen sind durch spektroskopische Daten charakterisiert, ausgenommen 4c.

[7] a) L. Friedman, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1002; b) W. W. Schoeller, *ibid.* 101 (1979) 4811; c) U. H. Brinker, G. Schenker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 679.

[8] a) Übersicht 4,5-Dihydro-3H-pyrazole: K. MacKenzie in S. Patai: *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*, Vol. 1, Wiley, New

York 1975, S. 344ff; b) zur Regioselektivität der Addition von Diazoalkanen an Olefine siehe I. Fleming: *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, London 1976, S. 148 ff.

[9] Typische Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 1.07 g (5 mmol) 6 (97proz.) und 20 mmol 3a–c in 5 mL wasserfreiem Ether werden unter N₂ bei –70°C 6.8 mL (7.5 mmol) einer 1.1 M Lösung von CH₃Li/LiBr in Ether getropft. Nach 1 h bei –70°C läßt man innerhalb von 3 h auf 0°C erwärmen, hydrolysiert mit 10 mL Wasser und extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit je 30 mL Ether. Nach Trocknen über MgSO₄ wird am Rotationsverdampfer eingedunstet. 3a–c werden bei Raumtemperatur (3 h, 10⁻² Torr) abgezogen, und der Rückstand wird bei 10⁻² Torr (Badtemp. 80°C) kurzwegdestilliert. Zur spektroskopischen Charakterisierung werden die Spirohexane 8 durch GC gereinigt (8a–c: 1.2 m, 20% SE 30, 140°C, 120 mL He/min; 8d, e: 3 m, 20% Marlophen, 70°C, 150 mL He/min).

[10] J. G. Traynham, O. S. Pascual, *J. Org. Chem.* 21 (1956) 1362.

[11] Vinylcyclopropylen (Carbenoid) addiert sich zu <5% an Cyclohexen: U. H. Brinker, M. Boxberger, unveröffentlicht.

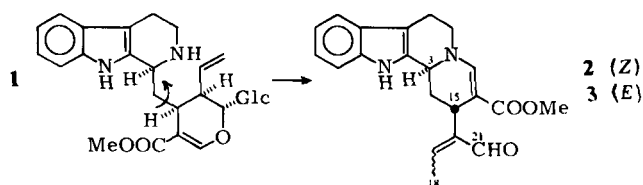
[12] A. P. Krapcho, *Synthesis* 1974, 383; 1976, 425; 1978, 77.

Totalsynthese des Indolalkaloids Vallesiachotamin

Von Dietrich Spitzner* und Ernest Wenkert

Professor Wolfgang Lüttke zum 65. Geburtstag gewidmet

Tryptamin und Secologanin sind die Edukte der Biosynthese einer großen Zahl strukturell verschiedener Indolalkaloide^[1], von denen einige interessante biologische Aktivitäten aufweisen. Es ist weitgehend gesichert, daß in vivo zunächst Strictosidin 1 entsteht^[2], das zahlreiche Möglichkeiten für Umlagerungen und Cyclisierungen hat. Als „frühe“ Endprodukte entstehen aus 1 Vallesiachotamin 2 und sein (*E*)-Isomer Isovallesiachotamin 3; sie lassen sich durch milde Hydrolyse auch in vitro erhalten^[3]. Bereits 1966 isolierten Djerassi et al. 2 (vermutlich im Gemisch mit 3) als Nebenalkaloid (0.001%) aus der peruanischen Apocynaceae *Vallesia dichotoma* Ruiz et Pav^[4].



Wir fanden nun bei Untersuchungen zur Addition siliciumstabilisierter Anionen an Pyridiniumsalze^[5] einen kurzen und konvergenten Syntheseweg zu 2 (Schema 1). Umsetzung des Esterenolates 5^[6] mit dem aus Tryptophylbromid und Nicotinsäuremethylester leicht zugänglichen Pyridiniumsalz 4 ergibt den Tetracyclus 8 (Epimerengemisch). Diese Addition verläuft ähnlich wie die Reaktion von Malonsäurediesteranionen mit Pyridiniumsalzen: Addition zum 1,4-Dihydropyridin 6, dessen 5,6-Doppelbindung zum intermediären Iminiumsalz 7 protoniert wird. 7 kann dann in einer Pictet-Spengler-Reaktion zum Chinolizidin-Derivat 8 cyclisieren. Diese Reaktion hat sich schon bei Yohimbinsynthesen bewährt^[7]. Wir beobachteten ausschließlich 1,4-Addition von 5 an 4 und keine nennenswerte Desilylierung bei pH 3.

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Spitzner
Institut für Chemie der Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70
Prof. Dr. E. Wenkert
Department of Chemistry (D-006)
University of California – San Diego
La Jolla, CA 92093 (USA)