

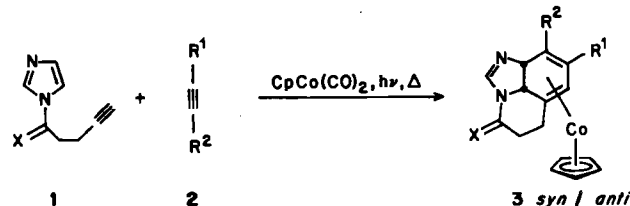
- [4] S. Greenberg, S. M. Marcuccio, C. C. Leznoff, K. B. Tomer, *Synthesis* 1986, 406.
- [5] C. C. Leznoff, H. Lam, S. M. Marcuccio, W. A. Nevin, P. Janda, N. Kobayashi, A. B. P. Lever, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 699.
- [6] C. K. Chang, H. Y. Liu, I. Abdalmuhdi, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2725.
- [7] C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 5388.
- [8] H. O. House, D. Krepsell, W. Campbell, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1003.
- [9] H. Matsumoto, S. Inaba, R. Rieck, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 840.
- [10] Die neuen Verbindungen **4** und **1a–1d** wurden durch folgende physikalische und spektroskopische Daten charakterisiert: **4**: Fp = 285°C, MS (EI): m/z 380 (100%, M^+), 253 ($M^+ - C_8H_3N_2$); 1H -NMR (300 MHz, $[D_6]DMSO$): komplexe Absorptionen bei $\delta = 7.3$ –8.5 eines 1:1 *syn/anti*-Isomerengemischs. IR (KBr): $\nu = 3060, 2240$ (CN), 1600, 1490, 835, 780 cm^{-1} ; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 238$ ($\epsilon = 21900$), 265 sh (17000), 340 (11000) nm; korrekte Elementaranalyse (C, H, N). – **1a**: MS (FAB): m/z 1670 (100%, M^+ , Molekülionencluster); 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -6.9, -6.1, -5.5$ (br., schwach, NH), 1.0–1.6 (br., 36 H, CH_3), 3.3–3.8 (br., 8 H, OCH_2), 7.0–8.5 (br., aromatisch); IR (KBr): $\nu = 3300$ (NH), 1615, 1245, 1100, 1020 (NH), 750 cm^{-1} ; UV/VIS (*o*-Dichlorbenzol): $\lambda_{max} = 340$ ($\epsilon = 79500$), 648 (77600) nm; korrekte Elementaranalyse (C, H, N). – **1b**: MS (FAB): m/z 1784 (100%, $M^+ + 1$, Molekülionencluster); IR (KBr): $\nu = 2950, 1610, 1100, 740$ cm^{-1} ; UV/VIS (*o*-Dichlorbenzol): $\lambda_{max} = 306$ ($\epsilon = 141000$), 638 (123000), 674 (102000) nm. – **1c**: MS (FAB): m/z 1793.6 (100%, $M^+ + 1$, Molekülionencluster); IR (KBr): $\nu = 2950, 1610, 1100, 740$ cm^{-1} ; UV/VIS (*o*-Dichlorbenzol): $\lambda_{max} = 300$ ($\epsilon = 63100$), 338 (102000), 640 (95500), 686 (93300) nm. – **1d**: MS (FAB): m/z 1797.6 (100%, $M^+ + 1$, Molekülionencluster); 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.0$ –1.6 (br., 36 H, CH_3), 3.3–4.3 (br., 8 H, OCH_2), 7.5–8.5 (br., aromatisch); IR (KBr): $\nu = 2950, 1610, 1100, 740$ cm^{-1} ; UV/VIS (*o*-Dichlorbenzol): $\lambda_{max} = 298$ ($\epsilon = 72400$), 340 (112000), 640 (107000), 686 (93300) nm.
- [11] M. Barber, R. S. Bordoli, R. D. Sedgwick, A. N. Tyler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 325.
- [12] W. A. Nevin, M. R. Hempstead, W. Liu, C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 570.
- [13] R. R. Gagne, C. A. Koval, D. C. Lisensky, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2854.
- [14] G. Gritzner, J. Kuta, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 869.
- [15] M. J. Stillman, A. J. Thompson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 70 (1974) 790.
- [16] P. C. Minor, M. Gouterman, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1890.
- [17] Y. Le Mest, M. L'Her, J. Courtot-Coupez, J. P. Collman, E. R. Evitt, C. S. Bencosme, *J. Electroanal. Chem.* 184 (1985) 331.
- [18] R. R. Durand Jr., C. S. Bencosme, J. P. Collman, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2710.
- [19] J. P. Collman, M. Marrocco, C. M. Elliott, M. L'Her, *J. Electroanal. Chem.* 124 (1981) 113.
- [20] J. P. Collman, F. C. Anson, S. Bencosme, A. Chong, T. Collins, P. Denisovich, E. Evitt, T. Geiger, J. A. Ibers, G. Jameson, Y. Konai, K. Meier, P. Oakley, R. B. Pettman, E. Schmittov, J. Sessler in B. M. Trost, C. R. Hutchinson (Hrsg.): *Organic Synthesis Today and Tomorrow*, Pergamon Press, Oxford 1981.

Cobalt-vermittelte [2 + 2 + 2]-Cycloadditionen von Alkinen an Imidazole zu 3a,7a-Dihydrobenzimidazolen sowie eine neuartige Synthese von Chinolin-Derivaten**

Von Roland Boese, Hans-Joachim Knölker und K. Peter C. Vollhardt*

Kürzlich haben wir berichtet, daß Indole^[1] und Pyrrole^[2] durch $(C_5H_5)Co$ für [2 + 2 + 2]-Cycloadditionen^[3] mit Alki-

nen aktiviert werden können, wobei neue Heterocyclen entstehen. Die Anwendung dieser Methode auf Imidazole war aus dreierlei Gründen von Interesse: Sie sollte Aufschluß über die relativen Reaktivitäten von C-C- und C-N-Doppelbindungen geben, die Anwendungsbreite der Reaktion würde erweitert werden, und schließlich ist Imidazol ein Heterocyclus, der nicht nur in gewöhnlichen Naturstoffen und/oder medizinischen Produkten^[4] angetroffen wird, sondern der auch in den beiden Nucleinsäure-Basen Adenin und Guanin vorliegt. Wir berichten hier über eine neue Reaktion^[5] dieser leicht erhältlichen Einheit, bei der das Fragment $(C_5H_5)Co$ aktivierend wirkt; dank der ausgeprägten Chemo-, Regio- und Stereoselektivität können Heterooligocyclen gezielt synthetisiert werden (Schema 1, Tabelle 1)^[6].



Schema 1. *syn* und *anti* gibt die Stellung des Co-Atoms relativ zu den tertiären H-Atomen an.

Tabelle 1. Darstellung von **1** und die Ergebnisse ihrer $(C_5H_5)Co$ -aktivierten Cyclisierung mit **2** unter Bildung von **3** [6].

1	Herstellung nach Lit. (Ausb. [%])	2	3 (Ausb. [%])
1a , X = O	[7] (91)	2a , $R^1 = R^2 = Si(CH_3)_3$	3a (<i>anti</i>) (72)
1b , X = H ₂	[8] (85)	2a , $R^1 = R^2 = Si(CH_3)_3$	3b (<i>anti</i>) (18) 3b (<i>syn</i>) (18)
1a	[7] (91)	2b , $R^1 = CH_2CH_3$, $R^2 = Si(CH_3)_3$	3c (<i>anti</i>) (22) $R^1 = CH_2CH_3$, $R^2 = Si(CH_3)_3$
1a	[7] (91)	2c , $R^1 = OCH_3$, $R^2 = Si(CH_3)_3$	3d (<i>anti</i>) (25) $R^1 = OCH_3$, $R^2 = Si(CH_3)_3$
1a	[7] (91)	2d , $R^1 = COOCH_3$, $R^2 = Si(CH_3)_3$	3e (<i>anti</i>) (35) $R^1 = COOCH_3$, $R^2 = Si(CH_3)_3$ 3f (<i>anti</i>) (10) $R^1 = Si(CH_3)_3$, $R^2 = COOCH_3$

Die Reaktion wurde nur für das Produkt **3a** optimiert; dabei ließ sich die Ausbeute von 26% (Cyclisierung bei 25°C) auf 72% steigern. Wir haben bereits früher darauf hingewiesen^[2], daß die Ausbeuten durch Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Solvens, Zugabege-schwindigkeiten, Reaktantenverhältnis und Einsatz von $[(C_5H_5)Co(CH_2=CH_2)_2]$ stark beeinflusst werden können. Die Ausbeuten wurden unter Standardbedingungen erhalten [Arbeiten bei hoher Verdünnung in 1,2-Dimethoxyethan (DME), Rückfluß (mit Ausnahme der Cyclisierung von **1b**, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurde), Bestrahlung mit einer Sylvania-ELH-300W-Wolframlampe], unter denen die Ausgangsverbindungen **1** instabil sind. Die Reaktion ist hochchemoselektiv: Keines der anderen möglichen Cyclisierungsprodukte^[3] wird beobachtet. Die Stereoselektivität der Reaktion ist ähnlich ausgeprägt: Die *cis*-Stereochemie bezüglich der 4,5-Imidazolbindung bleibt im 3a,7a-Dihydrobenzimidazol-Produkt erhalten, und das Metallatom ist normalerweise (Ausnahme: **3b**) *anti*-ständig zu den 3a,7a-H-Atomen. Die Reaktion verläuft dar-

[*] Professor Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. H.-J. Knölker
Department of Chemistry, University of California, sowie
The Materials and Chemical Sciences Division,
Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, CA 94720 (USA)

Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 22479) gefördert. H.-J. K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoc-Stipendium. K. P. C. V. war „Miller Research Professor in Residence“ (1985–1986).

über hinaus auch hochregioselektiv. Die Trimethylsilylgruppe in **3** bevorzugt in Übereinstimmung mit mechanistischen Erwartungen^[3] die terminale Dien-Position (bei der Bildung von **3f** scheint ein starker elektronischer Effekt^[9] wirksam zu sein). Die Strukturzuordnungen von **3** basieren auf spektralen Daten^[6] und auf dem Vergleich mit Modellsystemen^[1,2], einer Röntgenstrukturanalyse von **3e** (Abb. 1)^[10] sowie auf Derivatisierungen.

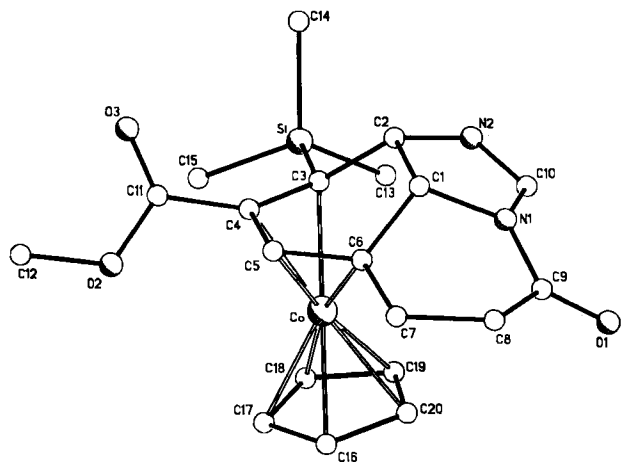
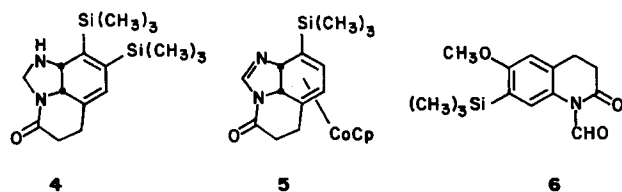


Abb. 1. Struktur von **3e** im Kristall [10]. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-C3 2.058(2), Co-C4 1.967(2), Co-C5 1.981(3), Co-C6 2.067(3), C2-C1-C6 113.8(2), C1-C2-C3 111.1(2), C2-C3-C4 116.1(2), C3-C4-C5 116.3(2), C4-C5-C6 115.9(2), C1-C6-C5 118.9(2).

Die Komplexe **3** (und auch **5**, siehe unten) können mit Ausnahme von **3d(anti)** in hoher Ausbeute entmetalliert werden (CuCl₂, DME, H₂O, 0°C)^[6]. Im Gegensatz zum analogen, von Indol abgeleiteten Komplex^[1], aber in Übereinstimmung mit dem verwandten Pyrrol-System^[2], führt die Rekompexierung des freien, von **3a(anti)** stammenden Liganden ausschließlich zur Bildung des ursprünglichen Komplexes. Während die funktionelle Anordnung in **3a(anti)** überraschend inert gegen NaBH₄ und sogar LiAlH₄ ist, führt die Umsetzung mit NaBH₄ (2 Äquiv.) in DME und die anschließende Addition von CuCl₂ (4 Äquiv.)^[11] in Wasser zu der stabilen Verbindung **4** (72%)^[6]. Eine selektive Protodesilylierung von **3a(anti)** zu **5** (und auch die von **3f(anti)** zum analogen Komplex) ist möglich



(*n*Bu₄NF, THF, 2 h, 25°C, 91% **5**, Fp = 134°C). Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf die große Zahl verwandter bis-trimethylsilylierter Dienkomplexe, die mit dieser Methode zugänglich sind, besonders wichtig^[1-3]. Abschließend wurde das Methoxyderivat **3d(anti)** in das Chinolon **6** überführt (ca. 60%)^[6]. Die Reaktion verläuft über die Stufen Entmetallierung, Aromatisierung und Imin-Hydrolyse, während der das ursprüngliche Imidazol-Hilfsreagens zerstört wird, so daß ein Heterocyclus zurückbleibt, der komplett im Cobalt-vermittelten Schritt gebildet wird. Die Annahme dieses Mechanismus wird durch die Isolierung der Imin-Vorstufe (6%) von **6** gestützt.

Eingegangen am 3. Juni 1987 [Z 2280]

- [1] D. B. Grotjahn, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2091.
- [2] G. S. Sheppard, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 5496.
- [3] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 539.
- [4] J. S. Glasby: *Encyclopedia of the Alkaloids*, Vol. 1-4, Plenum Press, New York 1979, 1982, 1983; D. Lednicer, L. Mitscher: *The Organic Chemistry of Drug Synthesis*, Vol. 1-3, Wiley-Interscience, New York 1977, 1980, 1984.
- [5] M. R. Grimmett, *Adv. Heterocycl. Chem.* **12** (1970) 103; **27** (1980) 241; M. P. Sammes, A. R. Katritzky, *ibid.* **35** (1984) 375, 413.
- [6] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen und/oder hochaufgelöste massenspektroskopische Daten. Ausgewählte spektrale Daten: **3a(anti)**: rote Kristalle, Fp = 170-173°C; IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2990, 2980, 2900, 2850, 1730, 1670, 1612, 1450, 1390, 1245, 855, 835 cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.86 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 4.98 (s, 1H), 4.74 (s, 5H), 3.14 (dd, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 2.91 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 2.59 (m, 2H), 1.97 (m, 1H), 1.70 (m, 1H), 0.37 (s, 9H), 0.29 (s, 9H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 169.1, 145.3, 84.22, 81.22, 80.71, 74.27, 66.83, 63.80, 59.17, 30.75, 29.42, 3.26, 2.90; MS (70 eV): *m/z* 442 (*M*⁺, 100), 73 (39). - Demetalliertes **3a**: farblose Kristalle, Fp = 110°C; IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3000, 2960, 2930, 2860, 1685, 1622, 1380, 1340, 1270, 1253, 865, 842 cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.77 (d, *J* = 3 Hz, 1H), 5.97 (t, *J* = 1.1 Hz, 1H), 5.18 (dd, *J* = 14, 3 Hz, 1H), 4.52 (dd, *J* = 14, 0.8 Hz, 1H), 2.8-2.4 (m, 4H), 0.30 (s, 9H), 0.21 (s, 9H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 169.0, 144.5, 143.2, 142.7, 126.2, 122.5, 70.60, 52.48, 31.83, 25.62, 1.95, 1.34; MS (70 eV): *m/z* 318 (*M*⁺, 30), 317 (90), 73 (100). - **4**: farbloses Öl, IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3400, 3000, 2960, 2930, 2860, 1650, 1450, 1420, 1252, 990, 870, 845 cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.92 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 4.72 (d, *J* = 10.1 Hz, 1H), 3.98 (dd, *J* = 9.5, 1.4 Hz, 1H), 3.81 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 3.66 (d, *J* = 10.1 Hz, 1H), 2.8-2.4 (m, 4H), 0.26 (s, 9H), 0.21 (s, 9H); MS (70 eV): *m/z* 320 (*M*⁺, 100). - **6**: farblose Kristalle, Fp = 106°C; IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3030, 3010, 2960, 2900, 2850, 1733, 1710, 1605, 1490, 1465, 1410, 1390, 1330, 1312, 1295, 1250, 1235, 1170, 1105, 1065, 950, 850 cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.67 (s, 1H), 7.83 (s, 1H), 6.65 (s, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.95-2.85 (m, 2H), 2.77-2.68 (m, 2H), 0.25 (s, 9H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 174.4, 161.9, 160.6, 131.4, 128.6, 126.8, 112.6, 108.7, 55.33, 33.55, 25.46, -1.09; MS (70 eV): *m/z* 277 (*M*⁺, 24), 249 (94), 204 (100).
- [7] G. Eglinton, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3052; B. C. Holland, N. W. Gilman, *Synth. Commun.* **4** (1974) 203; H. A. Staab, *Angew. Chem.* **74** (1962) 407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1** (1962) 351.
- [8] Alkylierung von Imidazol mit 5-Iodpentin (G. Büchi, H. Wüest, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 546) mit NaH, Dimethoxyethan, 25°C, 2 h.
- [9] Siehe: Y. Wakatsuki, S. Miya, H. Yamazaki, S. Ikuta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1201.
- [10] Monoklin, *P*2₁/*c*, *a* = 17.662(3), *b* = 8.434(2), *c* = 13.980(2) Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 109.00(1)^\circ$, *V* = 1968.9(6) Å³, *Z* = 4, ρ_{ver} = 1.445 g cm⁻³, μ = 9.50 cm⁻¹; MoK α -Strahlung (Graphitmonochromator); Scanbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$; 4513 unabhängige Reflexe, 3835 beobachtet ($F_0 \geq 3.5\sigma(F_0)$), *R* = 0.041, *R*_w = 0.044. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52700, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] T. Satoh, K. Nanba, S. Suzuki, *Chem. Pharm. Bull.* **19** (1971) 817; J. A. Cowan, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1205; J. O. Osby, S. W. Heinzman, B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 67.

2,6-Diaza-s-indacene**

Von Fritz Closs, Rudolf Gompper*, Ulrich Nagel und Hans-Ulrich Wagner

Donor- und Acceptor-Reste in Cyclopolyolefinen verkleinern in der Regel den HOMO-LUMO-Abstand in (4*n*+2) π -Systemen und vergrößern ihn in (4*n*) π -Systemen. Das ermöglicht die Synthese stabiler (4*n*) π -Elektronensysteme; Beispiele sind 2,4-Bis(diethylamino)cyclobutadien-1,3-dicarbonsäurediethylester^[1], 1,3-Bis(dimethylamino)(2-aza)pentalene^[2,3], donor-acceptor-substituierte Cyclopenten-

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. F. Closs, Dr. H.-U. Wagner
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsstraße 23, D-8000 München 2
Dr. U. Nagel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.