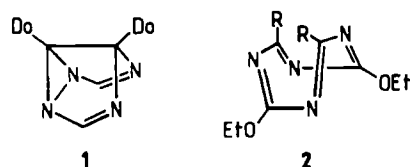


Propellane der Glykouril-Reihe und überbrückte Tetrazocine**

Von Rudolf Gompper*, Heinrich Nöth*, Wilfried Rattay, Marie-Luise Schwarzensteiner, Peter Spes und Hans-Ulrich Wagner

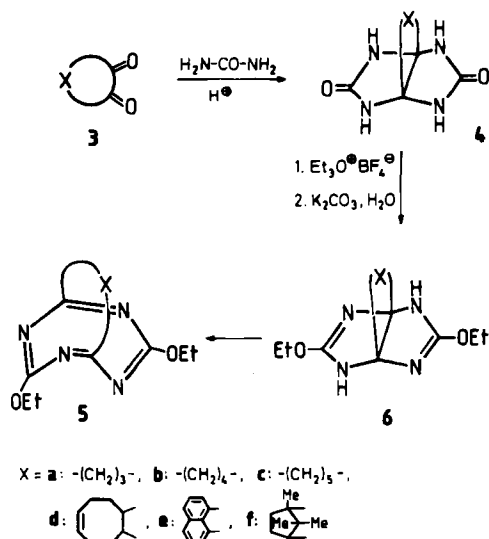
Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Suche nach Semibullvalenen und Diazasemibullvalenen mit bishomoaromatischem Grundzustand^[1,2] war bislang so gut wie erfolglos (vgl. ^[3]; überraschenderweise soll 1,5-Hexamethylen-semibullvalen-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester eine symmetrische Struktur mit delokalisiertem Elektronensystem haben^[4]). Wir hatten versucht, statt der bisher nicht zugänglichen 2,4,6,8-Tetracyansemibullvalene^[5] die strukturverwandten 2,4,6,8-Tetraazasemibullvalene **1** (Do = Donor) herzustellen (2,6-Diaza-semibullvalene, vgl. ^[6]). Ein bishomoaromatischer Grundzustand wird bei **1** durch die Neigung zur Spaltung der NN-



Bindung begünstigt. Anstelle von Tetraazasemibullvalenen erhielten wir bei der Oxidation von Glykourilderivaten aber 1,3,5,7-Tetrazocine **2**^[7]. Offensichtlich wird im Verlauf der Oxidation entweder die 3a-6a-Bindung der Glykouril-derivate oder die 1-5-Bindung intermediär gebildeter Tetraazasemibullvalene (bishomoaromatische Struktur?) gespalten. Um diese Bindungsspaltung zu verhindern, haben wir nun 3a,6a-überbrückte Glykourile synthetisiert und ihre Oxidation untersucht.

Die Umsetzung von cyclischen α -Diketonen **3** (Cyclopentan-, Cyclohexan-, Cycloheptan-1,2-dion, *cis*-5-Cycloocten-1,2-dion, Acenaphthenchinon, Campherchinon; Benzocyclobutendion reagiert anders^[8]) mit Harnstoff in Ethanol-Wasser in Gegenwart von etwas Salzsäure (**4a** wird durch Erhitzen der Komponenten in Benzol in Gegenwart von etwas etherischer Tetrafluoroborsäure gewonnen) liefert die schwerlöslichen, überbrückten Glykourile **4** in guten Ausbeuten (lediglich **4b** war bekannt^[9]), die sich mit Triäthylxoniumteträfluoroborat (vgl. ^[10]; 110°C, nach Erkalten der Schmelze Zugabe von 50proz. wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung und Ausschütteln mit Chloroform) in die Bisimide **6** (vgl. Tabelle 1) umwandeln lassen. **6** kann auf verschiedene Weise oxidiert werden: 1) Mit einem Äquivalent *tert*-Butylhypochlorit in Dichlormethan und nachfolgender Zugabe von Kalium-*tert*-butylalkoholat. 2) Zugabe von nacheinander zwei Äquivalenten Kalium-*tert*-butylalkoholat und Iod in Tetrahydrofuran. 3) Erhitzen in Tetrachlorkohlenstoff mit *N*-Bromsuccinimid in Gegenwart von etwas Azobisisobutyronitril. 4) Umsetzung mit zwei Äquivalenten *tert*-Butylhypochlorit zu den Dichlorverbindungen **7** und deren Reduktion mit Naph-



thalinnatrium. Alle diese Verfahren ergeben jedoch nicht 1,5-überbrückte Tetraazasemibullvalene, sondern 2,6-überbrückte 1,3,5,7-Tetrazocine **5** (vgl. Tabelle 1), wofür nicht zuletzt die Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **5c** (Abb. 1) spricht^[11]. Es ist hervorzuheben, daß die Atome C-2 und C-6 einen Abstand von 278 pm haben; im 2,6-Diethoxy-4,8-diphenyl-1,3,5,7-tetrazocin beträgt der entsprechende Wert 301 pm^[7], d. h. im Vergleich zur monocyclischen Verbindung ist der Achtring von **5c** geringfügig in Richtung auf ein Tetraazasemibullvalen verzerrt.

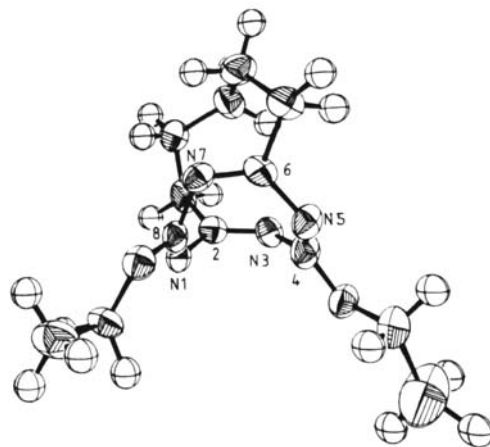


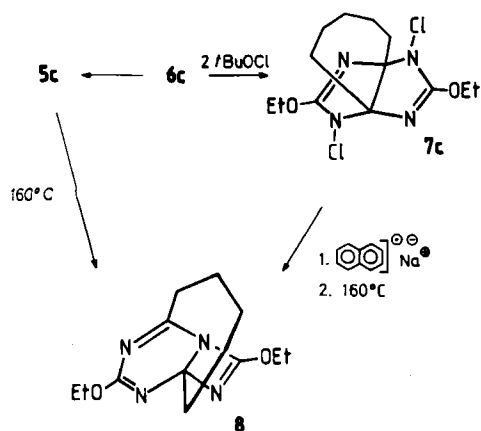
Abb. 1. Struktur von **5c** im Kristall; Bindungslängen (in pm, Standardabweichungen: 0,8–0,9 pm [11]): N1–C2 128,0, C2–N3 140,9, N3–C4 125,3, C4–N5 139,1, N5–C6 127,9, C6–N7 140,8, N7–C8 130,0, C4–O 134,6, C8–O 134,5; Winkelsumme an C2 und C6 359,9°.

Die NMR-Daten von **5a** und **5b** entsprechen denen von **5c**, so daß es sich auch bei **5a** und **5b** um Tetrazocine handelt. In den ¹³C-NMR-Spektren von **5** sind die Signale von C-3a/6a der Ausgangssubstanzen **6** bei $\delta = 90$ verschwunden und an ihre Stelle die Signale der Brückenkopf-C-Atome bei $\delta = 160$ –170 getreten. Es ist erstaunlich, daß selbst bei **5a** die Tetraazasemibullvalenstruktur nicht auftritt. Schließlich handelt es sich dabei um ein Derivat des Bicyclo[3.3.3]undec-1-ens, das zwar der Klasse der „isolierten“ Brückenkopf-Olefine zugerechnet wird (vgl. ^[12,13]), das aber neben 2-Azabicyclo[3.3.1]nonen^[14] das einzige bisher isolierte „Anti-Bredt“-Brückenkopf-Imin ist (vgl. ^[15]). Die größere Ringspannung in **5a** im Vergleich zu der in **5b** und **5c** wird durch die Verschiebung der C=N-

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dr. M.-L. Schwarzensteiner, Dipl.-Chem. P. Spes, Dr. H.-U. Wagner
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2
Prof. Dr. H. Nöth, Dr. W. Rattay
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

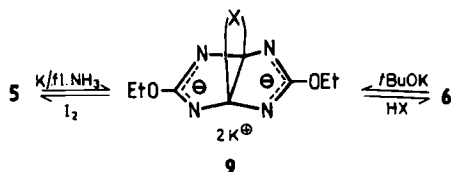
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Strettschwingung zu niederen Frequenzen verdeutlicht ($\nu_{C=N} = 1560 \text{ cm}^{-1}$ vs. 1610 bzw. 1614 cm^{-1}), wie man dies auch im 4-Azahomoadamant-3-en^[15] aufgrund einer Verdrehung der C=N-Bindung beobachtet hat. Obwohl in **5c** keine Pyramidalisierung der N-Atome vorliegt, ist $\nu_{C=N}$ bei **5c** etwas kleiner als bei 2,6-Diethoxy-4,8-dimethyl-1,3,5,7-tetrazocin ($\nu_{C=N} = 1648, 1625 \text{ cm}^{-1}$)^[7]. Erhitzt man **5c** auf 160°C (Kugelrohrdestillation), so resultiert **8** (vgl. Tabelle 1), das auch erhalten wird, wenn die durch Chlorierung von **6c** mit zwei Äquivalenten *tert*-Butylhypochlorit in Dichlormethan erhaltene *N*¹,*N*⁴-Dichlorverbindung **7c** (88%; Fp = 133°C) mit Naphthalinnatrium reduziert und das Produkt destilliert wird.



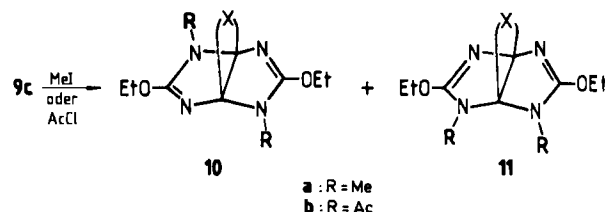
Die Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **7b**^[16] (Fp = 131°C) gibt Aufschluß über die Bindungsverhältnisse in einem Tetraazapropellan. Die N-Atome sind pyramidalisiert; der 3a-6a-Abstand ist mit 154.9 pm viel kleiner als der Abstand der Brückenkopf-C-Atome in **5c**.

Die Reduktion von **5** mit Kalium in flüssigem Ammoniak führt zu Dikaliumsalzen **9** (vgl. Tabelle 1), die auch aus **6** durch Behandlung mit Kalium-*tert*-butylalkoholat erzeugt werden können. Nach den ^{13}C -NMR-Spektren von **9** enthalten diese Salze Dianionen von **6**. Die Signale der Brücken-C-Atome von **9** sind zwar gegenüber denen von **6** etwas tieffeldverschoben, gegenüber denen von **5** jedoch deutlich hochfeldverschoben. Entscheidend ist aber, daß die Signale von C-OEt bei **9** und **6** bei praktisch der gleichen Feldstärke erscheinen. Lägen Tetrazocin-Dianionen vor, dann müßten diese Signale signifikant hochfeldverschoben sein.



Die Bildung von **9**, das als bishomo-antiaromatisches^[17] 12π -Elektronensystem aufgefaßt werden kann, anstelle eines aromatischen 10π -Elektronen-Tetrazocin-Dianions hängt nicht mit der 3a,6a-Brücke zusammen. Auch bei dem durch Reduktion von 2,6-Diethoxy-4,8-dimethyl-1,3,5,7-tetrazocin^[7] mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhaltenen Dinatriumsalz handelt es sich nach den ^{13}C -NMR-Daten um ein Salz des 2,5-Diethoxy-3a,6a-dimethyl-3a,6a-dihydro-1,4*H*-imidazo[5,4-*d*]-imidazols und nicht, wie ursprünglich vermutet^[18], um ein Tetrazocin-Dianion-Salz. Dianionen von Tetrahydropentalenen lagern sich norma-

lerweise in Cyclooctatetraen-Dianionen um^[6, 19-21]. Die Bildung von Dianionen des Typs **9** aus **5** oder **6** liefert nun Beispiele für den umgekehrten Fall (auch die MNDO-Bildungswärmen zeigen, daß generell donor-acceptor-substituierte Bicyclo[3.3.0]octadienyl-Dianionen gegenüber entsprechenden Cyclooctatetraen-Dianionen bevorzugt sind).



Als ein Hinweis auf die tricyclische Struktur **9** kann auch gewertet werden, daß bei allen Reaktionen mit Elektrophilen, abgesehen von der zu **5** führenden Oxidation mit Iod, niemals Tetrazocin-Derivate gefunden wurden.

Tabelle 1. Ausgewählte Daten der Verbindungen **5**, **6** und **9-11**. ^1H -NMR-Spektren: $60/80 \text{ MHz}$, CDCl_3 ; ^{13}C -NMR-Spektren: 20 MHz , CDCl_3 ; IR-Spektren: KBr.

5a : Kp = 160°C (0.1 Torr); ^1H -NMR: $\delta = 1.42$ (t; 6H, OCH_2CH_3), 2.26, 2.80 (mc; 6H, $(\text{CH}_2)_3$), 4.46 (q; 4H, OCH_2CH_3); ^{13}C -NMR: $\delta = 14.27$ (OCH_2CH_3), 23.00, 37.54 ($(\text{CH}_2)_3$), 64.14 (OCH_2CH_3), 171.98 (C-4/8), 182.38 (C-OEt); IR: 2934, 1560 cm^{-1}
5b : Fp = $50-52^\circ\text{C}$; ^1H -NMR: $\delta = 1.40$ (t; 6H, OCH_2CH_3), 2.21, 2.43 (mc; 8H, $(\text{CH}_2)_4$), 4.28 (q; 4H, OCH_2CH_3); ^{13}C -NMR: $\delta = 14.30$ (OCH_2CH_3), 28.77, 39.25 ($(\text{CH}_2)_4$), 64.94 (OCH_2CH_3), 158.47 (s; C-4/8), 178.83 (C-OEt); IR: 2960, 1610 cm^{-1}
5c : Fp = 219°C ; ^1H -NMR: $\delta = 1.35$ (t; 6H, OCH_2CH_3), 1.87, 2.36 (mc; 16H, $(\text{CH}_2)_8$), 4.21 (q; 4H, OCH_2CH_3); ^{13}C -NMR: $\delta = 14.09$ (OCH_2CH_3), 23.89, 28.90, 38.49 ($(\text{CH}_2)_8$), 64.55 (OCH_2CH_3), 159.19 (C-4/8), 177.20 (C-OEt); IR: 2985, 2933, 1614 cm^{-1}
6a : Fp = 217°C ; ^1H -NMR: $\delta = 1.30$ (t; 6H, OCH_2CH_3), 1.86 (mc; 6H, $(\text{CH}_2)_3$), 4.16 (q; 4H, OCH_2CH_3), 5.16 (s; 2H, NH); ^{13}C -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 13.96$ (OCH_2CH_3), 24.96, 39.98 ($(\text{CH}_2)_3$), 74.97 (OCH_2CH_3), 91.08 (C-3a/6a), 164.35 (C-OEt); IR: 3156, 1616 cm^{-1}
6b : Fp = 219°C ; ^1H -NMR: $\delta = 1.31$ (t; 6H, OCH_2CH_3), 1.53, 1.80 (mc; 8H, $(\text{CH}_2)_4$), 4.15 (q; 4H, OCH_2CH_3), 5.20 (s; 2H, NH)
6c : Fp = 225°C ; ^1H -NMR: $\delta = 1.33$ (t; 6H, OCH_2CH_3), 1.46, 1.83 (mc; 10H, $(\text{CH}_2)_5$), 4.12 (q; 4H, OCH_2CH_3), 5.20 (s; 2H, NH); ^{13}C -NMR: $\delta = 14.27$ (OCH_2CH_3), 25.26, 30.54, 36.22 ($(\text{CH}_2)_5$), 75.39 (OCH_2CH_3), 88.35 (C-3a/6a), 164.80 (C-OEt); IR: 3150, 2923, 1630 cm^{-1}
6d : Fp = $195-197^\circ\text{C}$; ^1H -NMR: $\delta = 1.33$ (t; 6H, OCH_2CH_3), 2.31 (mc; 8H, CH_2 -Brücke), 4.20 (q; OCH_2CH_3), 5.50 (s; 2H, NH), 5.90 (mc; 2H, $\text{CH}=\text{CH}$)
6e : Fp = $208-210^\circ\text{C}$; IR: 3250, 1726, 1605 cm^{-1}
6f : Fp = $178-180^\circ\text{C}$
8 : Fp = 130°C ; ^1H -NMR: $\delta = 1.23$ (t; 3H, OCH_2CH_3), 1.40 (t; 3H, OCH_2CH_3), 1.73, 2.63 (mc; $(\text{CH}_2)_5$), 4.26 (mc; 4H, OCH_2CH_3); ^{13}C -NMR: $\delta = 14.63$ (OCH_2CH_3), 22.63, 22.86, 23.11, 23.44, 32.44 ($(\text{CH}_2)_5$), 62.52 (OCH_2CH_3), 116.95 (sp^3 -Brückenkopf), 158.20 (C=N-Brückenkopf), 161.44 (Vierring-C-OEt), 165.98 (Sechsring-C-OEt); IR: 1630, 1560 cm^{-1}
9a : ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 18.02$ (OCH_2CH_3), 20.81, 38.89 ($(\text{CH}_2)_3$), 61.09 (OCH_2CH_3), 100.83 (C-3a/6a), 167.92 (C-OEt)
9c : ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.20$ (mc; 6H, OCH_2CH_3), 1.46, 1.80 (mc; 10H, $(\text{CH}_2)_5$), 2.73, 2.83 (s; 6H, NCH_3), 4.20 (mc; 4H, OCH_2CH_3); ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/18\text{-Krone[6]}$): $\delta = 15.08$ (OCH_2CH_3), 25.23, 31.05, 36.53 ($(\text{CH}_2)_5$), 61.00 (OCH_2CH_3), 96.11 (C-3a/6a), 167.50 (C-OEt)
10a/11a : ^1H -NMR: $\delta = 1.30$ (mc; 6H, OCH_2CH_3), 1.50, 1.86 (mc; 10H, $(\text{CH}_2)_5$), 2.73, 2.83 (s; 6H, NCH_3), 4.20 (mc; 4H, OCH_2CH_3); ^{13}C -NMR: $\delta = 14.57$ (OCH_2CH_3), 24.26, 24.38, 25.96, 27.75, 29.80, 31.11, 34.71, 39.16 ($(\text{CH}_2)_5$), 64.27, 64.49 (OCH_2CH_3), 89.29, 91.81, 96.29 (C-3a/6a), 161.23, 161.71 (C-OEt)
10b/11b : ^1H -NMR: $\delta = 1.40$ (t; 6H, OCH_2CH_3), 1.56, 1.91 (mc; 10H, $(\text{CH}_2)_5$), 2.36, 2.53 (s; 6H, NCOCH_3), 4.43 (q; 4H, OCH_2CH_3)

Bei der Umsetzung von 9c mit Methyljodid entsteht ein 1:1-Gemisch aus 10a und 11a, bei der mit Acetylchlorid eines aus 10b und 11b (vgl. Tabelle 1).

Eingegangen am 9. Juni,
veränderte Fassung am 29. Juli 1987 [Z. 2288]

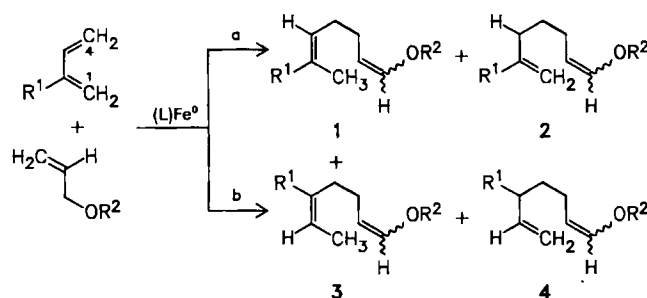
- [1] R. Hoffmann, W. D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6941.
- [2] a) M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 7201; b) M. J. S. Dewar, Z. Náhlovská, B. D. Náhlovská, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 1377.
- [3] a) H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1154; b) H. Quast, J. Christ, *Angew. Chem.* 96 (1984) 606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 631.
- [4] K. Grohmann, R. Iyengar, L. S. Miller, R. Piña in *Abstract of papers, Nr. 3, des 193. ACS National Meetings*, 5.-10. April 1987.
- [5] C. Schnieders, H.-J. Altenbach, K. Müllen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 637; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1353.
- [6] L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6862.
- [7] R. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 543; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 812.
- [8] Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, Verbindungen des Typs 6 mit kleinen 3a,6a-Brücken herzustellen. Die Umsetzung von Benzocyclobutendion mit Harnstoff (12 h Erhitzen unter Rückfluß in Benzol in Gegenwart von Trifluoressigsäure; Wasserabscheider) ergab kein Glykolurinderivat, sondern überraschenderweise 4-Amino-6-(2-carboxyphenyl)-s-triazin-2-on (34%; Fp = 250°C), das durch Erwärmen mit Triethyloxoniumtetrafluorborat auf 110°C und Versetzen der erkalteten Schmelze mit 50proz. wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung in 2-Amino-4-(2-carboxyphenyl)-6-ethoxy-s-triazin umgewandelt werden kann (36%; Fp = 219°C (Zers.); die Konstitution ist durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse gesichert).
- [9] a) D. F. Kutepov, A. A. Potashnik, D. N. Khokhlov, V. A. Tuzhilina, *Zh. Obsh. Khim.* 29 (1959) 855; *Chem. Abstr.* 54 (1960) 1481f; b) D. F. Kutepov, S. S. Dupov, O. G. Struhov, *Zh. Strukt. Khim.* 5 (1964) 309; *Chem. Abstr.* 61 (1964) 3819g.
- [10] L. I. Suvorova, L. V. Epishina, O. V. Lebedev, L. I. Khmel'nitskii, S. S. Novikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 10 (1979) 2282, 2286; *Chem. Abstr.* 92 (1980) 94365x, 94366y.
- [11] 5c, C₁₃H₂₀N₄O₂, MG = 264.3, *Pbca*, *Z* = 8, *a* = 935.2(3), *b* = 1497.8(6), *c* = 2059.7(7) pm, *V* = 2.885 × 10⁹ pm³, *ρ* = 1.217, CuKα-Strahlung, 2 < 2θ < 58°, 1941 symmetrieunabhängige Reflexe *F*₀ > 3σ(*F*). Lösung mit Direkten Methoden. *R* = 0.096. Wir danken Herrn Dr. H. Lotter für die Durchführung der Messung. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52604, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] W. F. Maier, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1891.
- [13] G. Szeimies in R. A. Abramovitch (Hrsg.): *Reactive Intermediates*, Plenum, New York 1983, S. 329-359.
- [14] M. Toda, Y. Hirata, S. Yamamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970: *Tetrahedron* 28 (1972) 1477.
- [15] J. G. Radziszewski, J. W. Downing, M. Jawdoski, P. Kovacic, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 594.
- [16] 7b: Das Molekül hat nahezu C₂-Punktsymmetrie. Bindungslängen (in pm, Standardabweichungen: 0.3-0.4 pm): C3a-C6a 154.9, C8a-N1 149.7, N1-C2 126.9, C2-N3 140.0, C2-O 133.7, N3-C3a 148.6, C3a-N4 147.9, N4-C5 126.9, C5-N6 140.0, N6-C6a 148.5; Winkelsumme an N3 337.6°, an N6 339.7°. Der Cyclohexanring hat Twistkonformation. - C₁₂H₁₈Cl₂N₄O₂, MG = 321.2, rhombisch, *Pna2₁*, *Z* = 4, *a* = 994.2(4), *b* = 1128.6(2), *c* = 1341.1(2) pm, *V* = 1.5047 × 10⁹ pm³, *ρ* = 1.418, MoKα-Strahlung, 2 < 2θ < 45°, 1854 symmetrieunabhängige Reflexe *F*₀ > 3σ(*F*), Lp-Korrektur. Lösung mit Direkten Methoden. *R* = 0.033, *R_w* = 0.0036. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52604, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] M. J. Goldstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6193.
- [18] R. Gompper, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 92 (1983) 781.
- [19] K. Müllen, persönliche Mitteilung; vgl. [5].
- [20] D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, A. G. Davies, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 558.
- [21] M. Goldstein, T. T. Wenzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1655.

Ungewöhnliche ligandgesteuerte Regioselektivität in der eisenkatalysierten Kupplung von Allylethern an 2-substituierte 1,3-Diene**

Von James M. Takacs*, Lawrence G. Anderson,
G. V. Bindu Madhavan und Franklin L. Seely

Die übergangsmetallkatalysierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung, die nützliche, neuartige Formen der Bindungsbildung ermöglicht oder ungewöhnliche Selektivitäten zeigt, wird außerordentlich viel in der organischen Synthese angewendet^[1,2]. Kürzlich haben wir berichtet, daß lösliche (bpy)Fe⁰-Komplexe (bpy = 2,2'-Bipyridin) die selektive 1:1-Kupplung von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien an Allylbenzylether katalysieren (Benzol, 25°C, 8 h, 80%)^[3]. Diese neue eisenkatalysierte Kupplungsreaktion ist eine Ergänzung zu der bereits bekannten thermischen En-Chemie^[4,5]. Im folgenden zeigen wir, daß die (L)Fe⁰-katalysierte Kupplung monosubstituierter 1,3-Diene mit Allylethern durch die Wahl des Liganden entweder in Richtung 1,4-Addition oder in Richtung der bisher unbekannten 1,2-Addition gelenkt werden kann. Diese Kupplungsreaktionen sind eindrucksvolle Beispiele dafür, daß Liganden die kinetische Selektivität eines katalytisch aktiven Metallkomplexes beeinflussen können.

Katalytisch aktive, lösliche Eisen(0)-Komplexe können durch Reduktion von Fe(acac)₃ mit 3.1 Äquivalenten Et₃Al in Gegenwart eines 1,3-Diens und von 1.1 Äquivalenten eines geeigneten Liganden leicht in situ hergestellt werden^[6]. Allylbenzylether reagiert mit Isopren (in Benzol, 25°C, 3-10 h) in Gegenwart von 5-10 Mol-% des (L)Fe⁰-Katalysators zu einem Gemisch der vier isomeren Kupplungsprodukte 1-4 (Schema 1; R¹ = CH₃, R² = CH₂Ph). Die Ausbeuten liegen zwischen 30 und 90% (Tabelle 1)^[7]. Die Produktzusammensetzung wird durch den Liganden L drastisch beeinflusst.



Schema 1. Fe⁰-katalysierte Addition von Allylethern an monosubstituierte Butadiene. a) Addition an C4; b) Addition an C1. 1 und 3 sind die Produkte von 1,4-Additionen, 2 und 4 die von 1,2-Additionen.

Zwei ungewöhnliche Selektivitätstypen sind dabei von besonderem Interesse: Zum einen wird die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in bezug auf die 2-substituierte 1,3-Dieneinheit regioselektiv gebildet (Addition an C4 gegen Addition an C1). Zum anderen kann die Selektivität in bezug auf die 1,4- und 1,2-Addition innerhalb beider Additionsrichtungen variiert werden (Tabelle 1). So reagiert Allylbenzylether mit Isopren in Gegenwart von 10 Mol-%

[*] Prof. J. M. Takacs, L. G. Anderson, Dr. G. V. B. Madhavan, F. L. Seely
Department of Chemistry, University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health, dem Petroleum Research Fund (ACS) und dem University of Utah Research Committee gefördert.