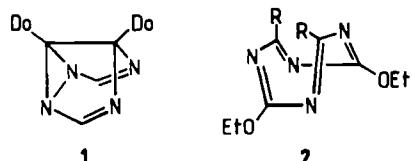
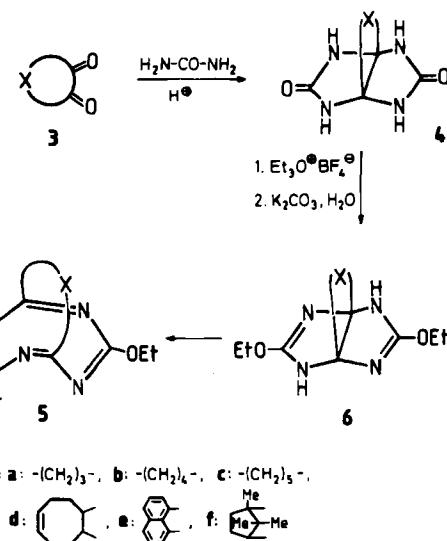


Propellane der Glykouril-Reihe und überbrückte Tetrazocine**

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-tetracarbon-säuretetramethylester eine symmetrische Struktur mit delokalisiertem Elektronensystem haben^[4]). Wir hatten versucht, statt der bisher nicht zugänglichen 2,4,6,8-Tetra-cyansemibullvalene 1 (Do = Donor) herzustellen (2,6-Diaza-semibullvalene, vgl.^[5]). 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 Glykourilderivate 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 Triethyloxoniumtetrafluoroborat (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.

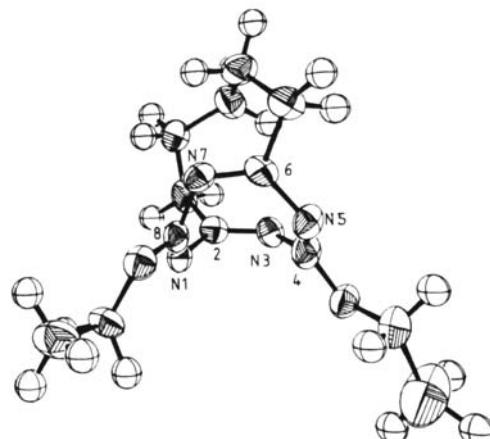


Abb. 1. Struktur von 5c im Kristall; Bindungslängen (in pm, Standardabweichungen: 0.8–0.9 pm [11]): N1-C2 128.0, C2-N3 140.9, N3-C4 125.3, C4-N5 139.1, N5-C6 127.9, C6-N7 140.8, N7-C8 130.0, C4-O 134.6, C8-O 134.5; Winkelsumme an C2 und C6 359.9°.

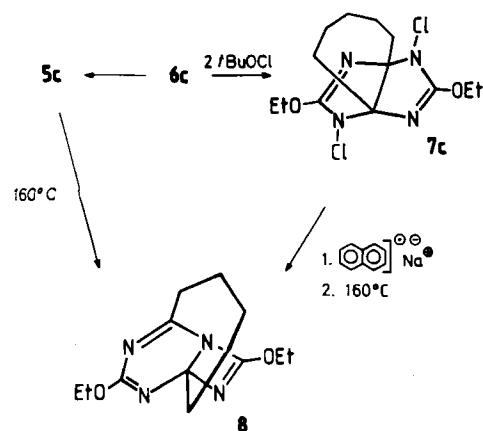
Die NMR-Daten von 5a und 5b entsprechen denen von 5c, so daß es sich auch bei 5a und 5b um Tetrazocine handelt. In den ^{13}C -NMR-Spektren von 5 sind die Signale von C-3a/6a der Ausgangsstoffen 6 bei $\delta = 90$ verschwunden und an ihre Stelle die Signale der Brückenkopf-C-Atome bei $\delta = 160$ –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 „isolierbaren“ 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

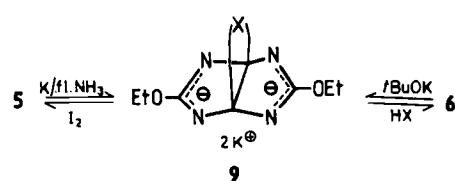
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Streckschwingung zu niederen Frequenzen verdeutlicht ($\nu_{C=N} = 1560 \text{ cm}^{-1}$ vs. 1610 cm^{-1} bzw. 1614 cm^{-1}), wie man dies auch im 4-Azahomoadamant-3-en^[15] aufgrund einer Verdrillung 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 ($\nu_{C=N} = 1648, 1625 \text{ cm}^{-1}$)^[17]. 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%; $F_p = 133^\circ\text{C}$) mit Naphthalinnatrium reduziert und das Produkt destilliert wird.



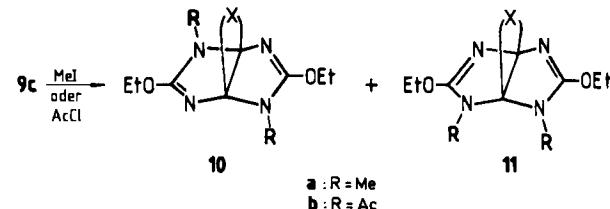
Die Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **7b**^[16] ($F_p = 131^\circ\text{C}$) gibt Aufschluß über die Bindungsverhältnisse in einem Tetraazapropellan. Die N-Atome sind pyramidalisiert; der 3a-6a-Abstand ist mit 154.9 pm viel kleiner als der Abstand der Brückenkopf-C-Atome in **5c**.

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-antiaromatices^[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^[17] 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-1,4H-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 MHz, CDCl_3 ; ^{13}C -NMR-Spektren: 20 MHz, CDCl_3 ; IR-Spektren: KBr.

5a: $K_p = 160^\circ\text{C}$ (0.1 Torr); ^1H -NMR: $\delta = 1.42$ (t; 6 H, OCH_2CH_3), 2.26, 2.80 (mc; 6 H, $(\text{CH}_2)_3$), 4.46 (q; 4 H, 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: $F_p = 50-52^\circ\text{C}$; ^1H -NMR: $\delta = 1.40$ (t; 6 H, OCH_2CH_3), 2.21, 2.43 (mc; 8 H, $(\text{CH}_2)_4$), 4.28 (q; 4 H, 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: $F_p = 64^\circ\text{C}$; ^1H -NMR: $\delta = 1.35$ (t; 6 H, OCH_2CH_3), 1.87, 2.36 (mc; 16 H, $(\text{CH}_2)_8$), 4.21 (q; 4 H, 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: $F_p = 217^\circ\text{C}$; ^1H -NMR: $\delta = 1.30$ (t; 6 H, OCH_2CH_3), 1.86 (mc; 6 H, $(\text{CH}_2)_4$), 4.16 (q; 4 H, OCH_2CH_3), 5.16 (s; 2 H, 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 ($(\text{CH}_2)_4$), 74.97 (OCH_2CH_3), 91.08 (C-3a/6a), 164.35 (C=OEt); IR: 3156, 1616 cm^{-1}

6b: $F_p = 219^\circ\text{C}$; ^1H -NMR: $\delta = 1.31$ (t; 6 H, OCH_2CH_3), 1.53, 1.80 (mc; 8 H, $(\text{CH}_2)_4$), 4.15 (q; 4 H, OCH_2CH_3), 5.20 (s; 2 H, NH)

6c: $F_p = 225^\circ\text{C}$; ^1H -NMR: $\delta = 1.33$ (t; 6 H, OCH_2CH_3), 1.46, 1.83 (mc; 10 H, $(\text{CH}_2)_5$), 4.12 (q; 4 H, OCH_2CH_3), 5.20 (s; 2 H, 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: $F_p = 195-197^\circ\text{C}$; ^1H -NMR: $\delta = 1.33$ (t; 6 H, OCH_2CH_3), 2.31 (mc; 8 H, CH₂-Brücke), 4.20 (q; OCH_2CH_3), 5.50 (s; 2 H, NH), 5.90 (mc; 2 H, CH=CH)

6e: $F_p = 208-210^\circ\text{C}$; IR: 3250, 1726, 1605 cm^{-1}

6f: $F_p = 178-180^\circ\text{C}$

8: $F_p = 130^\circ\text{C}$; ^1H -NMR: $\delta = 1.23$ (t; 3 H, OCH_2CH_3), 1.40 (t; 3 H, OCH_2CH_3), 1.73, 2.63 (mc; $(\text{CH}_2)_3$), 4.26 (mc; 4 H, OCH_2CH_3); ^{13}C -NMR: $\delta = 14.63$ (OCH_2CH_3), 22.63, 22.86, 23.11, 23.44, 32.44 ($(\text{CH}_2)_3$), 62.52 (OCH_2CH_3), 116.95 (sp³-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; 6 H, OCH_2CH_3), 1.46, 1.80 (mc; 10 H, $(\text{CH}_2)_5$), 4.01 (mc; 4 H, 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; 6 H, OCH_2CH_3), 1.50, 1.86 (mc; 10 H, $(\text{CH}_2)_5$), 2.73, 2.83 (s; 6 H, NCH_3), 4.20 (mc; 4 H, 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; 6 H, OCH_2CH_3), 1.56, 1.91 (mc; 10 H, $(\text{CH}_2)_5$), 2.36, 2.53 (s; 6 H, NCOCH_3), 4.43 (q; 4 H, OCH_2CH_3)

Bei der Umsetzung von **9c** mit Methyliodid 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]

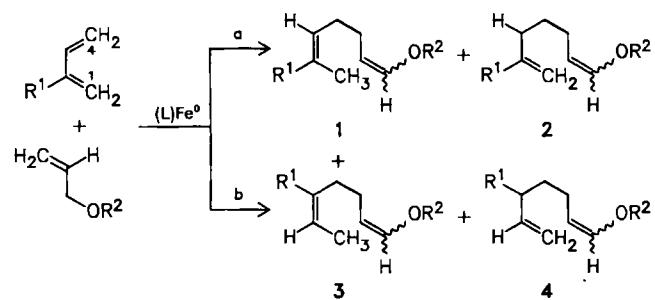
- [1] R. Hoffmann, W. D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 6941.
- [2] a) M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 7201; b) M. J. S. Dewar, Z. Náhlovská, B. D. Náhlovská, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1377.
- [3] a) H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. 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 1983.
- [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: Wassersabscheider) ergab kein Glykoluclid derivat, sondern überraschenderweise 4-Amino-6-(2-carboxyphenyl)-s-triazin-2-on (34%; $F_p = 250^\circ\text{C}$), das durch Erwärmen mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat auf 110°C und Versetzen der erhalteten Schmelze mit 50proz. wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung in 2-Amino-4-(2-carboxyphenyl)-6-ethoxy-s-triazin umgewandelt werden kann (36%; $F_p = 219^\circ\text{C}$ (Zers.); die Konstitution ist durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse gesichert).
- [9] a) D. F. Kutepov, A. A. Potashnik, D. N. Khokhlov, V. A. Tuzhilina, *Zh. Osh. 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'niitskii, S. S. Novikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **10** (1979) 2282, 2286; *Chem. Abstr.* **92** (1980) 94365x, 94366y.
- [11] **5c**, $C_{11}H_{20}N_4O_2$, MG = 264.3, *Pbca*, $Z=8$, $a=935.2(3)$, $b=1497.8(6)$, $c=2059.7(7)$ pm, $V=2.885 \times 10^9$ pm 3 , $\rho=1.217$, CuK α -Strahlung, $2<\theta<58^\circ$, 1941 symmetrieeinabhängige Reflexe $F_0>3\sigma(F)$. 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. Szejmies in R. A. Abramovich (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. Jawdosiu, P. Kovacic, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 594.
- [16] **7b**: Das Molekül hat nahezu C_2 -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 Twiskkonformation. – $C_{12}H_{18}Cl_2N_4O_2$, MG = 321.2, rhombisch, *Pna2*₁, $Z=4$, $a=994.2(4)$, $b=1128.6(2)$, $c=1341.1(2)$ pm, $V=1.5047 \times 10^9$ pm 3 , $\rho=1.418$, MoK α -Strahlung, $2<\theta<45^\circ$, 1854 symmetrieeinabhängige Reflexe $F_0>3\sigma(F)$. 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; $R^1=\text{CH}_3$, $R^2=\text{CH}_2\text{Ph}$). Die Ausbeuten liegen zwischen 30 und 90% (Tabelle 1)^[7]. Die Produktzusammensetzung wird durch den Liganden L drastisch beeinflußt.



Schema 1. Fe^0 -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.