

Anders als bei **3** erfolgte bei **5** der nucleophile Angriff des Amins nicht am Schwefel-, sondern am Kohlenstoffatom. Dabei wurde die C-SO₂- und nicht die elektronenreiche C-S-Bindung gebrochen, was zwar erwartet, bisher aber nicht experimentell belegt werden konnte.

Die offenbar unpolare C=SO₂-Bindung in Sulfenen wird erst durch sterische und elektronische Effekte der Substituenten polarisiert: meist R₂C-SO₂, so daß Nucleophile am Schwefelatom angreifen; ist die Polarisierung jedoch R₂C-SO₂, erfolgt der nucleophile Angriff „invers“ am Kohlenstoffatom^[14-16].

Eingegangen am 12. Oktober 1988 [Z 3006]

- [1] B. G. Lenz, B. Zwanenburg in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie, Band E 11*. Thieme, Stuttgart 1985, S. 1326.
- [2] N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* 271 (1984) 381.
- [3] N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, J. Riede, *Angew. Chem. 100* (1988) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 935.
- [4] T. Krügerke, J. Buschmann, G. Kleemann, P. Luger, K. Seppelt, *Angew. Chem. 99* (1987) 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 799.
- [5] U. Hartwig, H. Pritzkow, W. Sundermeyer, J. Waldi, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 271.
- [6] U. Hartwig, H. Pritzkow, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1435.
- [7] W. Sundermeyer, *Synthesis* 1988, 349.
- [8] A. Elsäßer, W. Sundermeyer, D. S. Stephenson, *Chem. Ber.* 118 (1985) 116.
- [9] U. Hartwig, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1988.
- [10] B. E. Smart, W. J. Middleton, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4982.
- [11] **4** kristallisiert in der Raumgruppe *P2₁/m*; *a* = 7.432(4), *b* = 10.610(9), *c* = 8.249(5) Å, β = 98.75(6)°, *V* = 643 Å³, *Z* = 2. 971 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma$, Vierkreisdiffraktometer, Mo_K-Strahlung, ω -Scan). Die CF₃-Gruppe rotiert oder ist fehlgeordnet. Die Verfeinerung (S, F, O, N, C anisotrop, H in berechneten Lagen mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor für alle H-Atome) ergab *R* = 0.104, *R_w* = 0.087 [17].
- [12] *Fp* = 166°C; 84.7 MHz-¹⁹F-NMR: δ = -61.5.
- [13] **6** kristallisiert in der Raumgruppe *Pc2₁n*; *a* = 8.057(1), *b* = 11.443(1), *c* = 26.738(2) Å, *V* = 2465 Å³, *Z* = 8 (zwei kristallographisch unabhängige Moleküle), 2102 beobachtete Reflexe ($I \geq \sigma$, Zweikreisdiffraktometer, Mo_K-Strahlung, ω -Scan). Die Verfeinerung (S, F, O, N, C anisotrop, 6 H-Atome fest in berechneten Lagen, die restlichen in gefundenen Lagen isotrop verfeinert) ergab *R* = 0.040, *R_w* = 0.038 [17].
- [14] U. Rheude, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2208.
- [15] T. Kempe, T. Norin, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 28 (1974) 609.
- [16] R. Allmann, W. Hanefeld, M. Krestel, B. Spangenberg, *Angew. Chem. 99* (1987) 1175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1133.
- [17] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53391, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Hochselektive Oxidationen von Fe(CO)₃-Cyclohexadien-Komplexen: Synthese von 4b,8a-Dihydrocarbazol-3-onen und erste Totalsynthese von Carbazomycin A **

Von Hans-Joachim Knölker*, Michael Bauermeister, Dieter Bläser, Roland Boese und Jörn-Bernd Pannek

Tricarbonyl(η^5 -cyclohexadienylum)eisen-Ionen **1**[°] sind sehr nützliche Reagentien für die regio- und stereoselek-

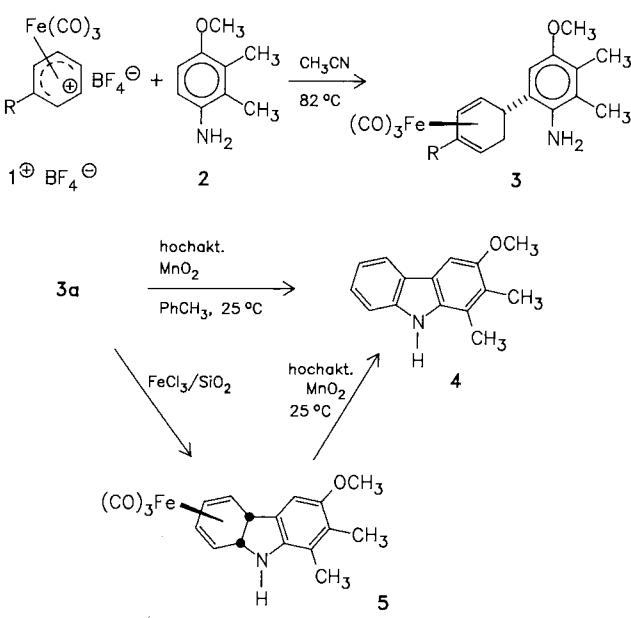
[*] Dr. H.-J. Knölker, Dipl.-Chem. M. Bauermeister, J.-B. Pannek
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1B, D-3000 Hannover 1

Dr. R. Boese, Dipl.-Ing. D. Bläser
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[**] Übergangsmetall-Dien-Komplexe in der Organischen Synthese, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Dr. V. Wray, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung (GBF), Braunschweig-Stöckheim, für die COSY-Spektren und Dr. K.-H. Geiß, BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für Nona-carbonyldiesen.

tive C-C-Verknüpfung. So liefern sie eine Vielzahl 5-exo-substituierter Tricarbonyl(η^4 -cyclohexadien)eisen-Komplexe^[1] bei der elektrophilen Substitution elektronenreicher aromatischer Systeme wie Indol, Pyrrol, Furan und Anilin^[2,3]. Außerdem ist bekannt, daß einige 5-exo-substituierte Cyclohexadieneisen-Komplexe mit einer Hydroxy- oder Aminogruppe in der Seitenkette oxidativ zu anellierten Ringsystemen cyclisiert werden können^[3,4].

Es ist unsere Absicht, konsekutive Eisen-induzierte C-C- und C-N-Verknüpfungen zur Totalsynthese pharmakologisch aktiver heterocyclischer Naturstoffe zu nutzen. Wir berichten hier über einen sehr direkten Weg zu tricyclischen Carbazol-Alkaloiden und einen stereoselektiven Zugang zu mehreren Metall-komplexierten Dihydrocarbazol-Derivaten einschließlich der neuen 4b,8a-Dihydrocarbazol-3-one **7**.



a: R = H; b: R = OCH₃

Schema 1.

Die Eisen-Komplexe **3** sind durch Reaktion der Kationen **1**[°] mit dem Amin **2** nach einer modifizierten Literaturvorschrift^[3] stereoselektiv zugänglich (**3a**: 95%; **3b**: 64%) (Schema 1). Die beschriebene Cyclisierungsmethode (Reaktion mit Iod in Pyridin)^[3] ließ sich jedoch bei unseren Verbindungen mit den vielen Donor-Substituenten nicht anwenden. Wir fanden, daß milder Oxidationsmittel in starker Abhängigkeit vom Reagens und von den Reaktionsbedingungen zu einer hochselektiven Reaktion führen, die entweder die aromatisierten Cyclisierungsprodukte (z. B. **4**) oder deren Eisen-komplexierte Dihydro-Derivate (z. B. **5**) liefert. Diese Methode ermöglicht es, viele natürlich vorkommende Carbazol-Alkalioide, die in 3- oder in 2- und 6-Position oxygeniert sind^[5], in wenigen Schritten zu synthetisieren. Wir planten eine Anwendung zur Totalsynthese der Carbazomycine; dies sind die ersten Antibiotica mit Carbazol-Gerüst^[6].

Mit der oben beschriebenen Methode wurde 4-Desoxy-carbazomycin B **4** ausgehend vom Kation **1a**[°] in zwei Stufen synthetisiert (Schema 1). Die Reaktion von **3a** (siehe oben) mit hochaktivem Mangandioxid^[7] führt in 28% Ausbeute direkt zu **4**, dessen Spektren alle mit denen der von Nakamura et al. beschriebenen Verbindung übereinstimmen^[6,8].

Eine umfassende Untersuchung der oxidativen Cyclisierung von **3a** zeigte eine viel größere Breite dieser Reaktion als ursprünglich erwartet. Die Eintopf-Transformation von **3a** zum Carbazol **4** verläuft über die Stufen cyclisierende Dehydrogenierung, Aromatisierung und Entmetallierung. Dieser Mechanismus wird durch die Isolierung des intermediären Eisen-komplexierten **4a,9a-Dihydro-9H-carbazols 5** gestützt, das als Nebenprodukt der Cyclisierung von **3a** mit FeCl_3 auf Kieselgel^[9] oder mit 10% Pd/C bei 80°C erhalten wird (Schema 1). Das interessante **4a,9a-Dihydro-9H-carbazol-Gerüst**^[10] ist hierdurch erstmals ohne zusätzliche anellierte Ringe zugänglich. Die Struktur von **5** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt (Abb. 1)^[11]. Ein-

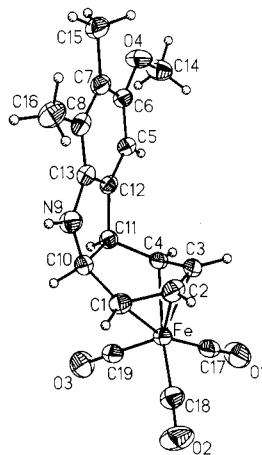


Abb. 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall [11]. Ausgewählte Bindungsängen [\AA]: Fe-C1 2.106(3), Fe-C2 2.060(3), Fe-C3 2.063(2), Fe-C4 2.111(2), C1-C2 1.426(4), C2-C3 1.398(4), C3-C4 1.423(3), C4-C11 1.512(3), C1-C10 1.515(3).

kristalle von **5** zeigen optische Anisotropie. Es sind Säulen, die bei einer Drehung von 90° um die Längsachse abwechselnd rot und gelb erscheinen. Die Ursache für diese interessante Eigenschaft ist in der Kristallpackung zu sehen: Bei Aufsicht auf die parallel geschichteten aromatischen Ringe (Abb. 2a) erscheinen die Kristalle rot, senkrecht dazu gelb (Abb. 2b). Mit hochaktivem Mangandioxid^[7] wird **5** glatt in **4** überführt (Schema 1).

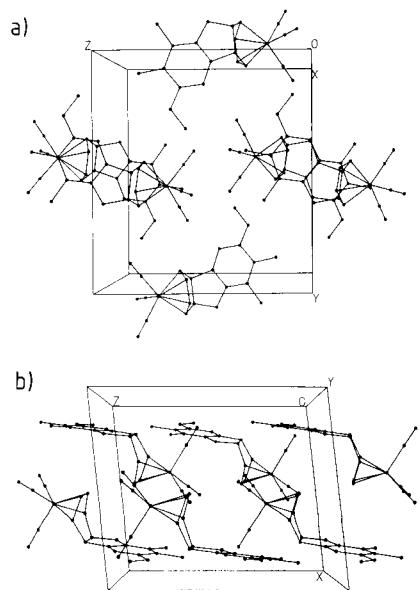
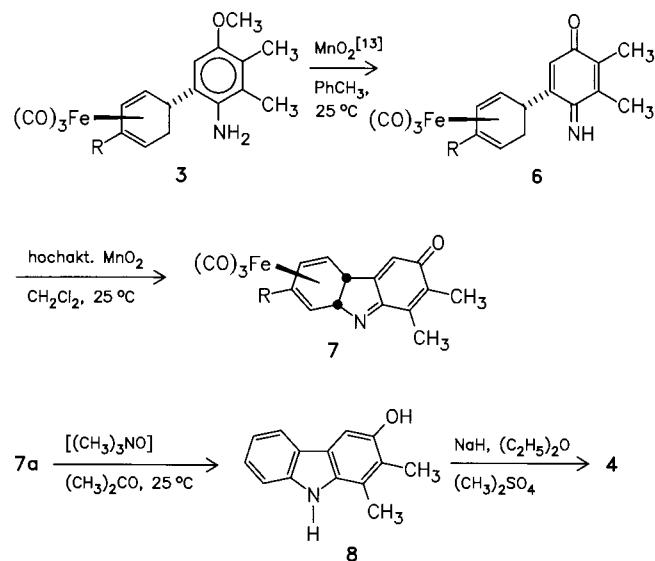


Abb. 2. Einheitszelle von **5** im Kristall [11]. a) Blick auf die aromatischen Ringe, b) Seitenansicht (um 90° um die z-Achse gedreht).

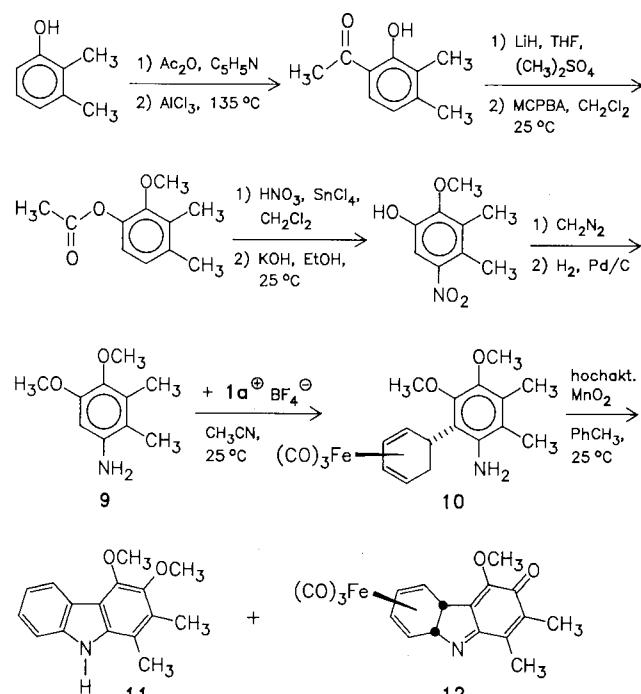
Ein noch eindrucksvolleres Beispiel für die Flexibilität dieser Cyclisierungen ist die erste Synthese der **4b,8a-Dihydrocarbazol-3-one 7** (Schema 2). Selektive Oxidation



a: R = H; b: R = OCH₃

Schema 2.

der Komplexe **3** durch kommerzielles $\text{MnO}_2^{[13]}$ liefert die nicht-cyclisierten Iminochinone **6a** (60%) und **6b** (67%). Die regio- und stereoselektive Cyclisierung von **6** zu **7** wird durch hochaktives Mangandioxid^[7] realisiert (**7a**, 90%; **7b**, 71%). Die Strukturzuordnung basiert auf ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und COSY-Spektren sowie auf einer Röntgenstrukturanalyse von **7a**^[14]. Die Komplexe **7** sind bei Raumtemperatur mindestens mehrere Monate stabil, im Gegensatz zu den analogen 2,3-Dihydroindol-5-onen, die sich sofort zu den 5-Indolylalkoholen umlagern^[15]. Bei der Entmetallierung geht **7a** jedoch unverzüglich in den 3-Carbazolylalkohol **8** (93% Ausbeute) über (Schema 2). Methylierung von **8** führt in 96% Ausbeute wieder zum 4-Des-



Schema 3.

oxycarbazomycin B **4**. Wegen des glatteren Verlaufs der Iminochinon-Cyclisierung ist dieser Weg zu den aromatisierten Carbazolen viel besser (48% Gesamtausbeute an **4**) als die in Schema 1 beschriebene direkte oxidative Cyclisierung des komplexierten Amins **3a** (28% Ausbeute). Unter Ausnutzung der Schutzgruppenfunktion der Tricarbonyleisen-Einheit für das Dien sollten sich Michael-Additionen und Cycloadditionen am Iminochinon durchführen lassen.

Um abschließend die Nützlichkeit dieser Reaktionen für Alkaloid-Synthesen zu demonstrieren, unternahmen wir die erste Totalsynthese des Antibioticums Carbazomycin A **11** (Schema 3). Das benötigte Amin **9** wurde aus 2,3-Dimethylphenol in acht Stufen hergestellt (28% Gesamtausbeute). Die anschließende Verknüpfung mit **1a²** zum Komplex **10** (84% Ausbeute) und seine Cyclisierung mit hochaktivem Mangandioxid^[7] (25% Ausbeute) lieferte Carbazomycin A **11**, dessen spektrale Daten (UV, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) vollständig mit denen des Naturstoffes übereinstimmen^[6]. Die Isolierung des metallierten Iminochinons **12** als Nebenprodukt in 17% Ausbeute deutet an, daß sich die Iminochinon-Cyclisierung auch zur Synthese von **11** eignet.

Eingegangen am 16. September 1988 [Z 2969]

- [1] A. J. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 463; A. J. Pearson in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 58, S. 939.
- [2] L. A. P. Kane-Maguire, C. A. Mansfield, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 540.
- [3] A. J. Birch, A. J. Liepa, G. R. Stephenson, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3565.
- [4] A. J. Birch, K. B. Chamberlain, D. J. Thompson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1973, 1900; A. J. Pearson, M. Chandler, *ibid.* 1982, 2641.
- [5] D. P. Chakraborty, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* **34** (1977) 299.
- [6] K. Sakano, K. Ishimaru, S. Nakamura, *J. Antibiot.* **33** (1980) 683; K. Sakano, S. Nakamura, *ibid.* **33** (1980) 961; M. Kaneda, K. Sakano, S. Nakamura, Y. Kushi, Y. Itaka, *Heterocycles* **15** (1981) 993.
- [7] A. J. Fatiadi, *Synthesis* 1976, 65.
- [8] U. Pindur, L. Pfeuffer, *Heterocycles* **26** (1987) 325.
- [9] E. Keinan, Y. Mazur, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 1020; C. W. Ong, A. J. Pearson, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 2349.
- [10] D. B. Grotjahn, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2091.
- [11] **5**: Monoklin, $P2_1/c$, $a = 10.105(1)$, $b = 13.336(2)$, $c = 12.297(2)$ Å, $\beta = 96.27(1)$ °, $V = 1647.3(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.485$ g cm⁻³, $\mu = 9.30$ cm⁻¹; Mo_{Kα}-Strahlung (Graphit-Monochromator); $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$; 2915 unabhängige Reflexe, davon 2572 mit $F_0 \geq 4\sigma(F)$, $R = 0.037$, $R_w = 0.045$ [12].
- [12] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53429, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] Aktives Mangandioxid (Merck-Schuchardt, Artikel 805958).
- [14] **7a**: Triklin, $P1$, $a = 7.697(4)$, $b = 9.305(5)$, $c = 11.467(6)$ Å, $\alpha = 107.92(4)$, $\beta = 100.53(4)$ °, $\gamma = 100.32(4)$ °, $V = 743.5(7)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.58$ g cm⁻³, $\mu = 10.3$ cm⁻¹; Mo_{Kα}-Strahlung (Graphit-Monochromator); $3^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$; 2390 unabhängige Reflexe, davon 2073 mit $F_0 \geq 4\sigma(F)$, $R = 0.053$, $R_w = 0.051$ [12].
- [15] H.-J. Teuber, G. Staiger, *Chem. Ber.* **87** (1954) 1251.

2-Chlor-2*H*-phosphiren/1-Chlor-1*H*-phosphiren-Isomerisierung durch [1,3]-Chlorverschiebung**

Von Oliver Wagner, Michael Ehle und Manfred Regitz*

2*H*-Azirine **1** sind stabil und nützliche Bausteine in der Heterocyclensynthese^[1]. Im Gegensatz dazu sind die 1*H*-

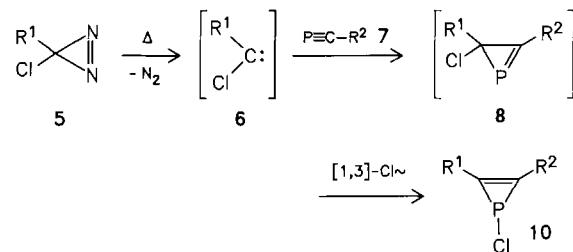
[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. O. Wagner, M. Ehle
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 33. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem
Fonds der Chemischen Industrie und der Landesregierung von Rheinland-Pfalz gefördert. - 32. Mitteilung: F. Zurmühlen, M. Regitz, *New J. Chem.* 1988, im Druck.

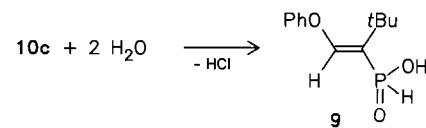
Azirine **2** antiaromatisch und kurzlebig, so daß sie bisher nur durch Absangreaktionen nachgewiesen werden konnten^[2]. Das Energiegefälle zwischen den beiden Azirinsystemen gibt sich auch in einseitigen Isomerisierungen (**2** → **1**) deutlich zu erkennen^[3]. Gerade umgekehrte Verhältnisse fanden wir nun bei ungesättigten Dreiringsystemen mit Phosphor als Heteroatom: 2*H*-Phosphirene **3**^[4] gehen durch Substituentenverschiebung von Kohlenstoff zu Phosphor in 1*H*-Phosphirene **4**^[5] über.



Erzeugt man Chlorcarbene **6** durch thermische N₂-Abspaltung aus Diazirinen **5**^[6] in Gegenwart von Phosphaalkinen **7**^[7], so erhält man nach destillativer Aufarbeitung die 1-Chlor-1*H*-phosphirene **10** als stabile, farblose Öle^[13].



Ihre Konstitution ist durch Elementaranalysen, die relative Hochfeldlage der ³¹P-NMR-Signale sowie das Auftreten zweier für olefinische Dreiringkohlenstoffkerne charakteristischer ¹³C-NMR-Signale abgesichert (Tabelle 1). Die Konstitution von **10c** ist zusätzlich durch das Ergebnis der Hydrolyse in wasserhaltigem Ether belegt, die unter Ringöffnung und Spaltung der P-Cl-Bindung zur Vinylphosphonigsäure **9** führt [farblose Kristalle, Fp = 87°C; IR (KBr): ν = 2900 (POH), 2400 cm⁻¹ (PH); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.39 (s, 9 H, tBu), 7.21 (m, 6 H, Phenyl- und Olefin-H), 7.35 (d, ¹J_{PH} = 568 Hz, PH), 9.88 (br., 1 H, POH); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 29.8 [d, ³J_{PC} = 4.5 Hz, C(CH₃)₃], 34.2 [d, ²J_{PC} = 6.9 Hz, C(CH₃)₃], 119.5 (d, ¹J_{PC} = 125.8 Hz, C^tBu), 153.9 (d, ²J_{PC} = 31.3 Hz, COPh]; ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 29.2].



Als Primärprodukte der bisher unbekannten intermolekularen Carbenaddition an P-C-Dreifachbindungen^[8,9] sind nur die 2-Chlor-2*H*-phosphirene **8** denkbar; diese sind aber wegen einer schnellen [1,3]-Chlorverschiebung zu **10** nicht isolierbar. Die Auflösung der P-C-Doppelbindung von **8** zugunsten der C-C-Doppelbindung in **10** ist nur einsichtig, wenn letztere keinen antiaromatischen Charakter haben. Dies wiederum setzt voraus, daß sich das Halogen nicht in der Dreiringebene befindet^[10].

Der Chlorsubstituent in **10** ist leicht nucleophil austauschbar. Reaktionen von **10a** mit einer Reihe von Nucleo-