

umgeben sind. Die Struktureinheit O_2^{2-} wird auch beim vierkernigen Mn-Komplex im Photosystem II^[14a] als Intermediat bei der Oxidation von Wasser diskutiert^[14b].

Ein weiteres interessantes Strukturmerkmal ist die $\mu\text{-ClO}_4^-$ -Einheit. Das Perchlorat-Ion ist als verbrückender Ligand nur in relativ wenigen Komplexen bekannt. Dann koordiniert es in den meisten Fällen zwei Metallzentren; nur in zwei Fällen ist es bisher durch Röntgenstrukturanalyse als dreizähniger Ligand charakterisiert worden^[15]. Unseres Wissens ist **1** der erste Komplex, in dem Perchlorat als vierfach koordinierender Ligand auftritt.

Die Synthese von **1** ist Teil unserer Untersuchungen zur Darstellung neuer funktioneller Modelle für das aktive Zentrum der Catecholoxidase. Sie führten bisher zu einigen zweikernigen Kupfer(II)-Komplexen mit neuen dreizähnigen Liganden, deren Catecholaseaktivität in Lösung untersucht wird^[16]. Unter den hier beschriebenen basischen Reaktionsbedingungen dimerisiert eine Cu_2L^{3+} -Einheit unter Koordination von Methanolat-, Peroxid- und Perchlorat-Ionen zu **1**. In Gegenwart von koordinierenden Anionen ist eine Zusammenlagerung von Komplexen dieses Typs eine bevorzugte Reaktion und führt z.B. mit Halogeniden oder Carboxylatgruppen zu ebenfalls vierkernigen Komplexen mit $\mu_4\text{-Oxo-Liganden}$ ^[17]. Für die Bildung des Peroxo-Komplexes **1** ist eine Reduktion von O_2 zu O_2^{2-} erforderlich. Als Elektronendonator dient 3,5-DTBC, das zum Chinon oxidiert wird. Wird dieser Elektronenübergang durch Kupfer(II)-Komplexe vermittelt, so ist anzunehmen, daß sich zunächst unter Oxidation des Catechols ein Kupfer(I)-Komplex bildet, der anschließend durch O_2 in die Kupfer(II)-Form reoxidiert wird^[18]. Weiterführende Untersuchungen in Lösung sollen den genauen Reaktionsablauf, der zur Bildung von **1** führt, aufklären.

Experimentelles

HL: 5.41 g (50 mmol) *p*-Kresol und 7.82 g (9.1 mL, 110 mmol) Pyrrolidin werden in 60 mL Ethanol gelöst. Die Lösung wird mit 8.9 mL (115 mmol) 36proz. Formaldehydösung versetzt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird im Vakuum zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit 40 mL 10proz. Natriumcarbonatlösung gewaschen. Man extrahiert dreimal mit je 15 mL Diethylether und trocknet über Natriumsulfat. Der Ether wird im Vakuum entfernt. Ausbeute: 11.4 g (83 %); gelbes Öl; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.80$ (m, 8 H), 2.23 (s, 3 H), 2.59 (m, 8 H), 3.70 (s, 4 H), 6.85 (s, 2 H); MS (70 eV): $m/z = 274 [M^+]$, 257, 203, 188, 175, 160, 134, 105, 91, 84, 79, 70, 56, 43; korrekte Elementaranalyse.

1: 186 mg (0.5 mmol) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden in 30 mL Methanol gelöst. Dazu gibt man 69 mg (0.25 mmol) H1. Nach Zusatz vor 300 mg (3 nmol) Triethylamin und 56 mg (0.25 mmol) 3,5-DTBC fallen nach einigen Stunden dunkelgrüne Kristalle von **1** aus. Zersetzung oberhalb 330 °C: UV/VIS (Dichlormethan): $\lambda_{max}(\epsilon[\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}/\text{Cu}_2]) = 285$ nm (11680), 387 nm (6850), 420 nm (Schulter, 587 nm (370); Bestimmung von $\nu(\text{O}-\text{O})$ bisher nicht möglich, da sich **1** im Raman-Laser zersetzt; magnetische Messung: antiferromagnetische Kopplung, $\mu_{eff} \approx 0.9 \mu_B$ (300 K); korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 26. Mai 1994 [Z. 6970]

- [1] Zu diesem Thema sind kürzlich eine Reihe von Übersichtsartikeln erschienen: *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 567–856: Thematic Issue on „Metal-Dioxygen Complexes“.
- [2] a) M. H. Gubelmann, A. F. Williams, *Struct. Bonding (Berlin)* **1983**, *55*, 1–65; b) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 175–183.
- [3] Siehe beispielsweise a) K. A. Jorgenson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431–458; b) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1209–1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1157–1160; c) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [4] Siehe beispielsweise a) N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737–757; b) L. Que, Jr. in *Bioinorganic Catalysis* (Hrsg.: J. Reedijk), Dekker, New York, **1993**, S. 347–393; c) R. D. Jones, D. A. Sommerville, F. Basolo, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 139–179.
- [5] M. Trémolière, J. B. Biehl, *Phytochemistry* **1983**, *23*, 501–505.
- [6] H. S. Mason, W. L. Folks, E. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2914–2915.
- [7] a) T. B. Freedman, J. S. Loehr, T. M. Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2809–2815; b) K. A. Magnus, H. Ton-That, J. E. Carpenter, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 727–735, zit. Lit.

- [8] K. D. Karlin, M. S. Nasir, B. I. Cohen, R. W. Cruse, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1324–1336, zit. Lit.
- [9] R. R. Jacobsen, Z. Tyeklár, A. Farooq, K. D. Karlin, S. Liu, J. Zubietta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3690–3692.
- [10] N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, H. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8975–8976.
- [11] H. Ton-That, K. A. Magnus, *J. Inorg. Biochem.* **1993**, *51*, 65.
- [12] Kristallstrukturdaten von **1**: Kristallabmessungen 0.12 mm × 0.20 mm × 0.10 mm, monoklin, $P2/n$, $a = 14.797(8)$, $b = 11.007(7)$, $c = 15.434(10)$ Å, $\beta = 118.29(4)$ °, $V = 2214 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{ter} = 1.689 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{max} = 54$ °, $Mo_K\text{-Strahlung}$ ($\lambda = 0.71073$ Å), ω -Scan, Meßtemperatur 150 K, 4857 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 2924 mit $I > 2\sigma(I)$, 4856 gingen in die Verfeinerung ein, keine Absorptionskorrektur durchgeführt ($\mu = 2.09 \text{ mm}^{-1}$, max., min. Transmission: 0.678, 0.280), Strukturlösung mit Patterson-Methode (SHELXL-86, G. Sheldrick, 1990), Verfeinerung gegen $|F^2|$ (SHELXL-93, G. Sheldrick 1993), 290 freie Parameter, Berechnung der H-Atome auf idealisierten Positionen, $R1 = 0.0357$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.0760$ (alle Daten), max. Restelektronendichte 0.52 e Å $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400918 angefordert werden.
- [13] a) R. Stomberg, L. Trysberg, I. Larking, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 2678–2679; b) W. Micklitz, S. G. Bott, J. G. Bentsen, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 372–374.
- [14] a) K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 765–768, zit. Lit.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 725–728, zit. Lit.; b) J. G. Bentsen, W. Micklitz, S. Bott, S. J. Lippard, *J. Inorg. Biochem.* **1989**, *36*, 226.
- [15] a) V. McKee, S. S. Jandon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 221–230; b) Y. Agnus, R. Louis, B. Metz, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3155–3161.
- [16] S. Teipel, B. Krebs, *J. Inorg. Biochem.* **1992**, *47*, 60.
- [17] S. Teipel, K. Griesar, W. Haase, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 456–464.
- [18] K. D. Karlin, Y. Gultneh, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *25*, 219–327, zit. Lit.

Stereoselektive intramolekulare Alkylierung von Glycosylimiden zu hochfunktionalisierten bicyclischen 2,5-Azepandionen und Heterotricyclo[5.3.1.0^{2,6}]undecanamiden**

Carsten Endres Sowa und Joachim Thiem*

N-Iodsuccinimid (NIS) ist ein effektives und etabliertes Reagens für die stereoselektive Glycosylierung von Glycalen^[1]. Häufig ließen sich beim Einsatz sekundärer Alkohole wie z.B. Cholesterin als Nebenprodukt die entsprechenden *N*-glycosylierten Succinimide in substantiellen Ausbeuten isolieren^[2,3]. Offenbar konkurriert in solchen Fällen das Succinimid-Anion mit schwachen Nucleophilen beim Angriff auf das intermediaire Iodonium-Ion. Unter Ausschluß anderer Nucleophile sowie von Feuchtigkeit und Licht gelingt die stereoselektive Addition von NIS an die Enolether-Funktion mehrerer Glycale in excellenten Ausbeuten^[4]. Der Iodsubstituent läßt sich mit $\text{Bu}_3\text{SnH}/\text{AIBN}$ durchweg quantitativ zu den α -*N*-(2-Desoxyglycosyl)succinimiden entfernen^[4]. Dieser präparativ sehr einfache Zugang und die hohe Gesamtausbeute geben Anlaß, den Wert solcher Glycosylimide für die Synthese zu untersuchen.

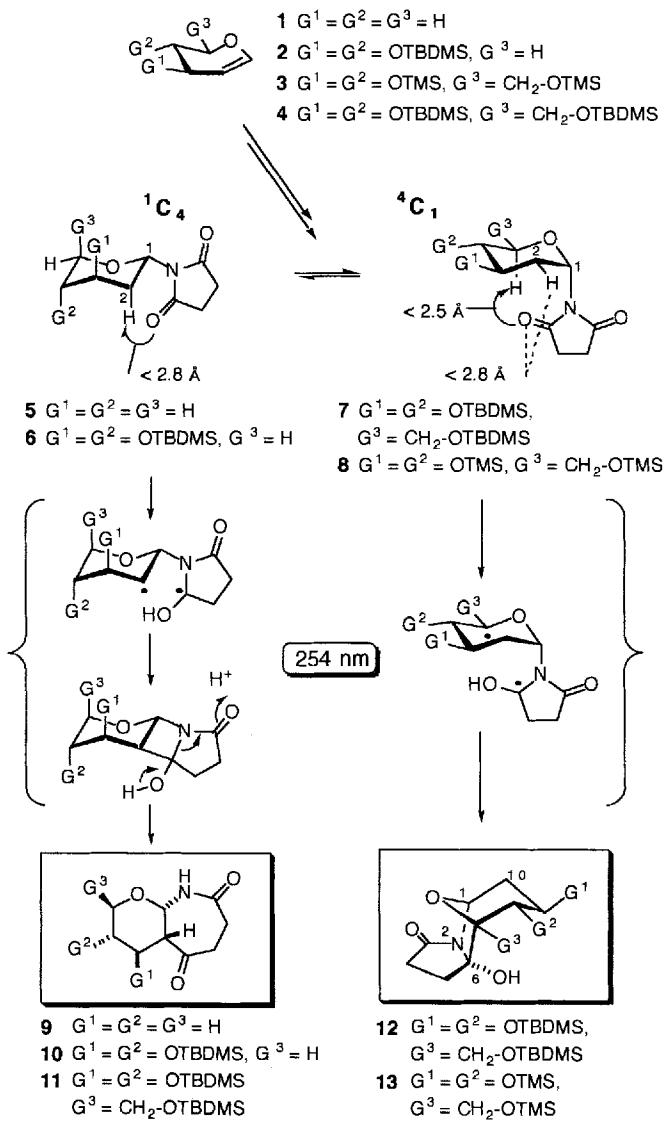
Kanaoka et al. haben *N*-Alkylsuccinimide photochemisch in einer Norrish-Typ-II-Reaktion zu einfachen alkylierten ε -Lactamen umgesetzt^[5,6]. Auf diese Weise ließ sich z.B. *N*-Cyclohexylsuccinimid im mg-Maßstab in das Enantiomerengemisch des 5,6-(Perhydrobenzo)-4-oxo- ε -lactams überführen, eines bicy-

[*] Prof. Dr. J. Thiem, Dipl.-Chem. C. E. Sowa
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20416 Hamburg
Telefax: Int. + 40/4123-4325

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

clischen 2,5-Azepandions. Dabei wird im Alkylrest die α -Position zum Imid radikalisch in *cis*-Stellung alkyliert und der Imidring zum 4-Oxo- ϵ -lactam erweitert. Griesbeck und Mauder wendeten diese Reaktion auf enantiomerenreine Phthalimidideivate einiger einfacher Aminosäuren an^[7]. Neben den vorwiegenden β,γ -ungesättigten Aminosäuren konnten auch substituierte Dihydrobenzazepin-2,5-dione und ein benzoanellierte Pyrrolizidinon in bemerkenswerten Diastereoselektivitäten isoliert werden.

Es schien von Interesse, einen entsprechenden Reaktionsablauf an hoch funktionalisierten Monosacchariden zu überprüfen. Dabei wurde 3,4-Dihydropyran **1** als Modellsubstanz mit NIS umgesetzt und anschließend mit $Bu_3SnH/AIBN$ zum *N*-(Tetrahydro-2-pyranyl)succinimid **5** reduziert. Mit diesem heterocyclischen System ließen sich konformative Aspekte, aber auch Einflüsse der Schutzgruppen bei Sacchariden ausschließen. Die Bestrahlung von **5** mit UV-Licht (254 nm) in Acetonitril verlief wie erwartet regioselektiv zu dem Enantiomergemisch des bicyclischen 2,5-Azepandions **9**. Bei dieser Reaktion wurden die Bedingungen – insbesondere der Umsatz, die Reaktionszeiten und die Temperatur – optimiert und dann auf die Glycosylsuccinimide **6**, **7** und **8** angewendet (Schema 1).



Schema 1. Reaktionsmechanismen der photochemischen Cyclisierung von *N*-Glycosylsuccinimiden. TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl, TMS = Trimethylsilyl.

Als OH-Schutzgruppen müssen Carbonyl-, Alkenyl- und Phenylgruppen aufgrund der verwendeten Wellenlänge vermieden werden. Als vorteilhaft haben sich Silylether erwiesen. Tatsächlich liefert das 2-Desoxyxylo-Derivat **6** in einer diastereoselektiven Alkylierung an C-2 das erwartete bicyclische 2,5-Azepandion **10** in 52% Ausbeute. Dagegen reagieren die Glycosylimide **7** und **8** bei den gleichen Bedingungen anders. Das *tert*-Butyldimethylsilyl-geschützte Glycosylimid **7** bildet das Azepandion **11** nur als Nebenprodukt (21%) (Tabelle 1). Als

Tabelle 1. Typische experimentelle und physikalische Daten für **11** und **13** [a].

11: (1 <i>S</i> , 7 <i>R</i> , 8 <i>R</i> , 9 <i>R</i> , 10 <i>R</i>)-8,9-Bis(<i>tert</i> -butyldimethylsiloxy)-10-(<i>tert</i> -butyldimethylsiloxy)methyl)-11-oxa-2-aza-bicyclo[5.4.0]undecan-3,6-dion; Schmp. 67 °C; 1H -NMR (400 MHz, CDCl ₃ , 25 °C, TMS): δ = 0.0–0.15 (18 H, m, SiMe ₃), 0.80–0.95 (27 H, m, tBu), 2.37 (ddd, H-4), 2.49 (ddd, H-4'), 2.54 (dd, H-7), 2.93 (ddd, H-5), 3.66 (d, H-9), 3.79 (ddd, H-5), 3.90–4.05 (3 H, m, H-10, CH ₂ OSiBuMe ₂), 4.40 (dd, H-8), 4.91 (dd, H-1), 6.62 (d, NH); $J_{1,NH}$ = 7.6, $J_{4',4}$ = 13.2, $J_{4,5}$ = 6.6, 3.6, 4.0, 4.1, $J_{5,5}$ = 17.0, $J_{1,7}$ = 2.5, $J_{7,8}$ = 3.1, $J_{8,9}$ = 3.6; ^{13}C -NMR (100 MHz): –5.3 bis –4.6 (6 C, SiMe), 17.9, 18.5 (3 C, Si- <i>tert</i> -C), 25.7–26.6 (9 C, SiCC), 31.2, 37.7 (C-4, C-5), 55.6 (C-7), 60.7 (CH ₂ OSiBuMe ₂), 67.1, 71.9, 75.1 (C-8, C-9, C-10), 82.8 (C-1), 175.3 (C-3, NC=O), 206.3 (C-6, C=O)
13: Schmp. 122 °C; 1H -NMR (400 MHz, CDCl ₃ , 25 °C, TMS): δ = 0.14, 0.19 (27 H, s, Me), 1.78 (1 H, ddd, H-10 _{ax}), 2.04–2.10 (2 H, m, H-5), 2.17–2.33 (2 H, m, H-10 _{eq} , H-4), 2.93 (1 H, ddd, H-4), 3.65 (1 H, d, HCH ₂ OSiMe ₃), 3.98 (1 H, d, H-8), 4.25 (1 H, ddd, H-9), 5.45 (1 H, dd, H-1), 6.24 (1 H, s, OH), $J_{1,10_{eq}}$ = 1.5, $J_{1,10_{ax}}$ = 2.0, $J_{10_{ax},10_{eq}}$ = 13.2, $J_{9,10_{eq}}$ = 10.2, $J_{9,10_{eq}}$ = 6.5, $J_{6,9}$ = 8.2, $J_{4,4}$ = 15.2, $J_{4,5}$ = 8.2, 12.2 Hz; ^{13}C -NMR (100 MHz): δ = –0.37, 0.34, 0.65 (9 C, Me), 31.35 (C-10), 35.21 (C-5), 38.93 (C-4), 60.52 (CH ₂ OSiMe ₃), 71.08, 75.42, (2 C, C-8, C-9), 83.15 (C-7), 85.32 (C-1), 99.53 (C-6), 182.53 (C-3)

[a] Von allen neuen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor.

Hauptfraktion entsteht durch 1,7-H-Abstraktion und anschließende CC-Verknüpfung an C-5 des Zuckers der Heterotricyclus **12** (62%). Ein Wechsel der Schutzgruppe zu Trimethylsilyl wie in **8** ergibt eine vollständig stereoselektive Alkylierung des Monosaccharids zum Tricyclus **13** in einer Ausbeute von 83% (Tabelle 1). Die *exo*-Struktur lässt sich durch einen deutlichen NOE-Effekt des Alkoholprotons mit den Ringprotonen H-9 (5%) und H-10_{eq} (3%) belegen.

Durch die Wahl des Monosaccharids sowie der Schutzgruppen sind beide Produktlinien vorgegeben. Den unterschiedlichen Konformationen und dem Substitutionsmuster an C-5 kommen dabei entscheidende Einflüsse zu^[8]. Die Abstraktion des Wasserstoffs H-5 erzeugt bei Hexopyranosen ein axiales, tertiäres Radikal, das zudem durch den Ringsauerstoff stabilisiert wird. Der kurze Abstand der Carbonylgruppe zu H-5 führt somit bei dem konformativ hinreichend flexiblen Derivat **8** ($^{1}C_4 : ^{4}C_1 \approx 1:1$ nach 1H -NMR) zur selektiven Alkylierung an C-5. Das TBDS-Derivat **7** liegt überraschenderweise fast ausschließlich in der $^{1}C_4$ -Sesselkonformation vor ($J_{1,2} = 11.2$, $J_{4,5} = 2.0$ Hz). Trotzdem reicht die geringe Flexibilität offensichtlich aus, und es wird nicht das Azepandion **11**, sondern der Tricyclus **12** als Hauptprodukt erhalten. Gestützt wird diese Annahme durch die Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung. Der Anteil des Azepandionerivats **11** steigt von 21% (**12**: 62%) bei Raumtemperatur auf 31% (**12**: 45%) bei –5 °C, wobei der Umsatz allerdings stark abfällt. Weiteres Abkühlen unterbindet die Reaktion schließlich ganz. Zur Zeit werden verbrückte und damit im $^{1}C_4$ -Sessel fixierte 3,6-Anhydroszucker untersucht, bei denen die ausschließliche Bildung der Azepandionerivate erwartet wird.

Beiden Produktlinien liegt eine intramolekulare, stereoselektive Alkylierung zugrunde, die zu hoch funktionalisierten, enantiomerenreinen Heterocyclen führt. Die Azepandione **9**–**11** sind

[5.4.0]bicyclische α -Oxoaminale und enthalten somit eine neuartige Substruktur. Die biologischen Eigenschaften dieser neuen Substanzklasse werden zur Zeit in einem Screening-Programm untersucht. Es sei noch hervorgehoben, daß bei der Synthese der Heterodecanamide **12** und **13** in einem Schritt zwei benachbarte quartäre und funktionalisierte Brückenköpfe entstehen.

Bei dieser intramolekularen C-Kettenverlängerung des Monosaccharids bildet sich ein cyclisches Derivat einer Nonose^[19]. Wir versuchen, durch Variation des Glycals und Einsatz anderer Imide höher funktionalisierte Komponenten zu synthetisieren.

Arbeitsvorschrift

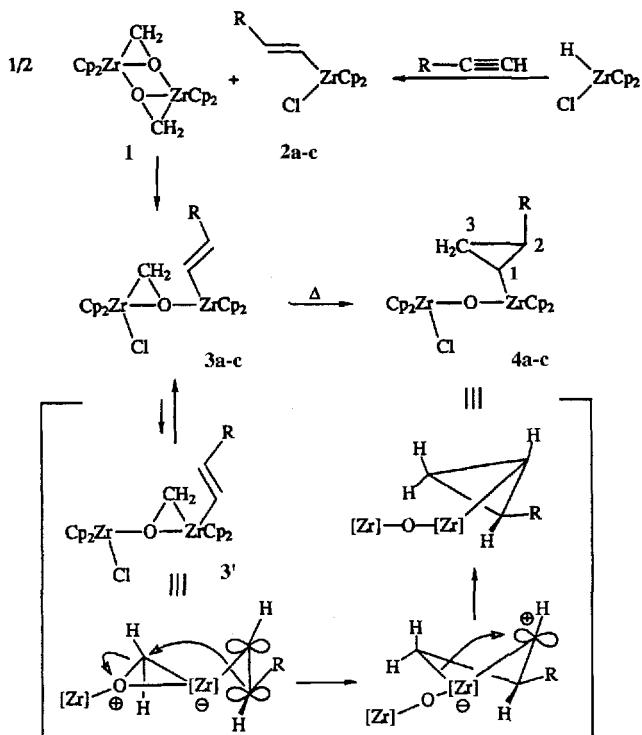
(*S*, *S*, *S*, *R*, *S*, *R*)-6-Hydroxy-8,9-bis(trimethylsiloxy)-7-(trimethylsilyoxymethyl)-11-oxa-2-aza-tricyclo[5.3.1.0^{2,9}]undecan-3-on **13**: 250 mg **8** (0.62 mmol) werden in entgastem, wasserfreiem Acetonitril oder *n*-Hexan gelöst und 4 h bei 18 °C mit UV-Licht ($\lambda = 254$ nm, 60-Watt-Niederdruck-Quecksilberlampe) bestrahlt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt an Kieselgel gereinigt. Bei einem Umsatz von 76% verbleiben 157 mg (83%) **13**.

Eingegangen am 19. April 1994 [Z 6863]

- [1] J. Thiem, W. Klaffke, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *154*, 285–332.
- [2] J. Thiem, P. Ossowski, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 2215–2226.
- [3] J. Thiem, S. Köpper, J. Schwentner, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2135–2150.
- [4] L. Laupichler, C. E. Sowa, J. Thiem, *Bioorg. Med. Chem.*, im Druck.
- [5] Y. Kanaoka, Y. Hatanaka, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 400–401.
- [6] Y. Kanaoka, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 407–413.
- [7] A. G. Griesbeck, H. Mauder, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 97–99; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 95–97.
- [8] Einen ausgezeichneten Überblick geben: B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, 1. Aufl., Pergamon, Oxford, 1986; H. G. Viehe, Z. Janousek in *Substituent Effects in Radical Chemistry* (Hrsg.: R. Merenyi), Reidel, Dordrecht, 1986; J. M. Tedder, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 433–442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 401–410.
- [9] Synthesen anderer Nonosederivate, insbesondere Neuraminsäurederivate: a) R. Julina, I. Müller, A. Vasella, R. Wyler, *Carbohydr. Res.* **1987**, *164*, 415–432; b) S. J. Danishesky, M. P. DeNinno, S. H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3929–3940; c) C. Augé, C. Gautheron, S. David, A. Malleron, B. Gavagé, B. Bouxon, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 201–214; d) K. Okamoto, T. Goto, *ibid.* **1990**, *46*, 5835; e) M. P. DeNinno, *Synthesis* **1991**, 583.

CH_2 -Gruppen von **1** unter Abspaltung der guten Abgangsgruppe Zirconocenoxid auch auf einfache Alkene übertragen werden können, wobei sich Cyclopropane bilden würden. Mit Komplex **1** konnten wir zwar eine solche Reaktion bei der direkten Umsetzung mit Alkenen nicht erreichen, jedoch gelang die Cyclopropanbildung an einem zweikernigen μ -Oxozirconocen-Komplex, der an der molekularen Metallocidmatrix gleichzeitig eine $\text{Zr}-\text{O}$ -überbrückende CH_2 -Gruppe und einen σ -gebundenen Alkenylliganden trägt.

Wir haben gezeigt, daß **1** mit Metallocenchloriden $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]$ von Zirconium und Hafnium zu den zweikernigen $[\mu-(\text{O}-\eta^1:\text{C}, \text{O}-\eta^2-\text{Formaldehyd})\text{metallocen}]$ **2** reagiert^[15]. Mit diesem Reaktionstyp wurden nun aus **1** und den (σ -Alkenyl)zirconocenchloriden **2** die entsprechenden zweikernigen Metallocenkoplexe **3** hergestellt (Schema 1). Die bei diesen Reaktionen verwendeten Alkenylkomplexe **2** wurden durch Hydrozirconierung der Alkine erhalten^[16].



Schema 1. a: R = *n*-C₄H₉, b: R = *n*-C₃H₇, c: R = H.

Cyclopropanierung durch Methylenübertragung aus (η^2 -Formaldehyd)zirconocen-Komplexen**

Gerhard Erker*, Stefanie Schmuck und Maximilian Bendix

Professor Thomas Kauffmann zum 70. Geburtstag gewidmet

Mehrkerne (η^2 -Formaldehyd)zirconocen-Komplexe haben einige Eigenschaften, die an die Chemie von Methylenen auf Metallocidoberflächen erinnern^[1]. So reagiert $[(\eta^2-\text{CH}_2\text{O}-\text{ZrCp}_2)_2]$ **1**^[2] ähnlich wie Diazomethan^[3] mit katalytischen Mengen an Triethylbor glatt unter CH₂-Transfer und Methylenoligomerisierung. Nach oxidativer Spaltung des resultierenden Produktgemischs aus Alkylborverbindungen wird eine Poisson-Verteilung der 1-Alkanole HO(CH₂)_nC₂H₅ mit Oligomerisierungsgraden *n* bis zu 15 erhalten^[4]. Es lag nahe zu prüfen, ob die

Die Reaktion von Dimer **1** mit (*E*)-1-Hexenylzirconocenchlorid **2a** wurde in [D₈]Tetrahydrofuran durchgeführt und ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei Raumtemperatur bildet sich rasch die neue Verbindung **3a**, die neben den Ausgangskomponenten nach 17 h zu etwa 30% vorliegt.

Das Vorliegen eines ZrCH_2O -Dreirings in **3a** folgt eindeutig aus dem typischen ¹³C-NMR-Spektrum^[7] (CH_2 : $\delta = 68.6$, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 153$ Hz). Der Komplex **3a** konnte nicht in höheren Ausbeuten erhalten werden, da er bei längerer Reaktionszeit oder höherer Temperatur eine Folgereaktion eingeht, bei der die Methylengruppe an die benachbarte Alkenyleinheit unter Bildung eines Zirconium-substituierten Cyclopropans addiert wird. Das Produkt **4a** dieser Folgereaktion haben wir direkt durch die Reaktion von **1** mit **2a** in Toluol bei 90 °C (4 d) hergestellt und in ca. 60% Ausbeute isoliert (siehe Tabelle 1). Aus

[*] Prof. Dr. G. Erker, Dr. S. Schmuck, Dr. M. Bendix
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster
Telefax: Int. + 251/83-9772

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Alfred-Krupp-von-Bohlen-und-Hallbach-Stiftung gefördert.