

[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

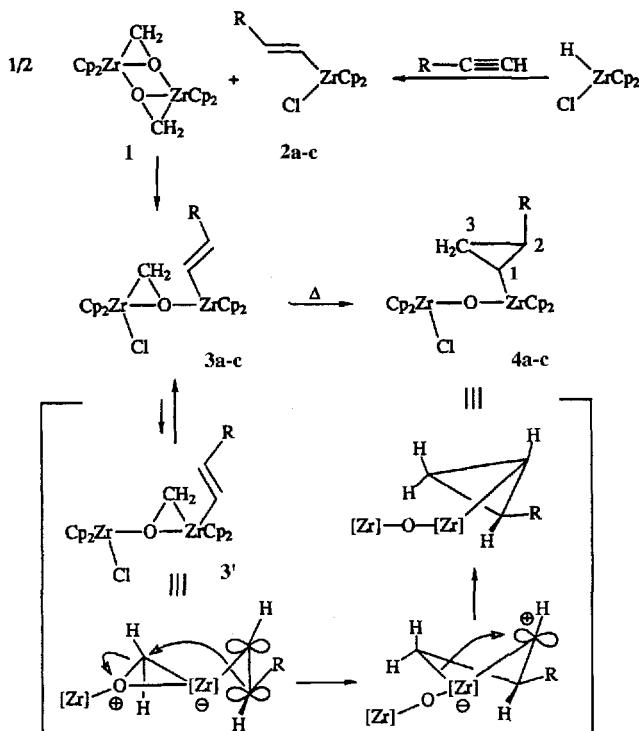
(*S*, *S*, *S*, *R*, *S*, *R*)-6-Hydroxy-8,9-bis(trimethylsiloxy)-7-(trimethylsilyoxymethyl)-11-oxa-2-aza-tricyclo[5.3.1.0^{2,9}]undecan-3-on **13**: 250 mg **8** (0.62 mmol) werden in entgastem, wasserfreiem Acetonitril oder *n*-Hexan gelöst und 4 h bei 18 °C mit UV-Licht ($\lambda = 254$ nm, 60-Watt-Niederdruck-Quecksilberlampe) 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 Methylenegruppe 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.

dem ^1H -NMR-Spektrum von **4a** ergibt sich, daß die beiden Substituenten *trans*-ständig am Cyclopropanring angeordnet sind. Die Konfiguration der Ausgangsverbindung **2a** bleibt also bei der Reaktion erhalten.

Tabelle 1. Experimentelle Details zur Reaktion von **1** mit den Alkenyl(chloro)zirconocenen **2a–c** sowie NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **3** und **4**.

3a (aus einem 55:15:30-Gemisch von **1**, **2a** und **3a**, erhalten aus **1** und **2a** bei 80 °C nach 8 h, spektroskopisch charakterisiert): ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 7.12$ (dt, $^3J = 18.0$, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H, Zr-CH=), 6.23 (s, 10 H, Cp), 5.87 (s, 10 H, Cp), 5.80 (dt, $^3J = 18.0$, $^3J = 6.3$ Hz, 1 H, Zr-CH=CH=), 2.42 (s, 2 H, ZrOCH₂), 2.05 (m, 2 H, =CH-CH₂), 1.46–1.39 (m, 4 H, -CH₂CH₂), 0.97 (br. t, 3 H, CH₃); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 175.3$ ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 123$ Hz, Zr-CH=), 144.2 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 147$ Hz, Zr-CH=CH), 112.5 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 174$ Hz, Cp), 108.9 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 174$ Hz, Cp), 68.6 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 153$ Hz, ZrOCH₂), 39.0, 32.2, 22.9 (CH₂), 14.4 (CH₃).

4a: Synthetisiert aus 400 mg (0.80 mmol) **1** und 540 mg (1.60 mmol) **2a** in 15 mL Toluol (4 d, 90 °C). Umkristallisiert aus Toluol bei –18 °C, Ausbeute: 550 mg (58 %) **4a**, Schmp.: 138 °C. $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{ClOZr}_2$ (591.5): ber. C 54.83, H 5.62; gef. C 54.34, H 5.53; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3102, 3087, 2959, 2919, 2868, 1723, 1637, 1441, 1262, 1098, 1016, 800, 735, 609$ cm^{–1}; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.98, 5.97, 5.90, 5.86$ (s, je 5 H, Cp), 1.72, 1.26 (m, je 1 H, 4-H, 4'-H), 1.57 (m, 2 H, CH₂), 1.44 (m, 2 H, CH₂), 1.02 (br. t, 3 H, CH₃). Cyclopropyl: 1.02 (m, 1 H, 2-H, unter CH₃-Signal, identifiziert durch COSY), 0.87 (m, 1 H, 3-H'), 0.66 (m, 1 H, 3-H), –0.19 (m, 1 H, 1-H); Kopplungskonstanten: $^2J(3-\text{H}, 3-\text{H}') = 3.0$, $^3J(1-\text{H}, 2-\text{H}) = 7.6$ Hz, $^3J(1-\text{H}, 3-\text{H}') = 6.7$ (*trans*-Kopplung), $^3J(1-\text{H}, 3-\text{H}) = 10.0$ (*cis*-Kopplung), $^3J(2-\text{H}, 3-\text{H}) = 3.0$ (*trans*-Kopplung), $^3J(2-\text{H}, 3-\text{H}') = 7.5$ Hz (*cis*-Kopplung); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 113.7$ ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 172$ Hz, Cp), 111.4 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 172$ Hz, Cp), 111.3 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 172$ Hz, Cp), 38.6 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 122$ Hz, CH₂), 36.5 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 132$ Hz, Zr-Cyclopropyl-CH), 33.5 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 127$ Hz, CH₂), 25.6 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 157$ Hz, Cyclopropyl-C-2), 23.4 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 124$ Hz, CH₂), 19.3 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 158$ Hz, Cyclopropyl-C-3), 14.5 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 121$ Hz, CH₃).

3b (aus einem 29:28:43-Gemisch von **1**, **2b** und **3b**, erhalten aus **1** und **2b** bei 80 °C nach 8 h, spektroskopisch charakterisiert): ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.19$ (dt, $^3J = 18.0$, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H, Zr-CH=), 5.98 (s, 10 H, Cp), 5.72 (s, 10 H, Cp), 2.40 (s, 2 H, ZrOCH₂), 2.23 (m, 2 H, =CHCH₂), 1.55 (m, 2 H, CH₂), 1.06 (br. t, 3 H, CH₃), Zr-CH = CH-Resonanz nicht gefunden; ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 175.5$ ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 118$ Hz, Zr-CH=), 143.9 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 148$ Hz, Zr-CH=CH), 112.5 (Cp), 108.9 (Cp), 68.6 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 153$ Hz, ZrOCH₂), 41.4 (=CH-CH₂), 23.1 (CH₂), 14.3 (CH₃).

4b: Synthetisiert aus 250 mg (0.50 mmol) **1** und 340 mg (1.00 mmol) **2b** in 20 mL Toluol (4 d, 90 °C), Produkt aus Toluol gefällt bei –18 °C, Ausbeute 340 mg (59 %)

4b, enthält ca. 10 % nicht identifizierte Verunreinigung, Schmp. 121 °C. $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{ClOZr}_2$ (577.4): ber. C 54.08, H 5.41; gef. C 52.02, H 5.49; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3086, 2969, 2926, 2869, 1716, 1625, 1440, 1352, 1262, 1101, 1017, 802, 738, 610$ cm^{–1}; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.98$ (s, 5 H, Cp), 5.97 (s, 5 H, Cp), 5.85 (s, 10 H, 2Cp), 1.68, 1.22 (m, je 1 H, 4-H, 4'-H), 1.53 (m, 2 H, CH₂), 1.05 (br. t, 3 H, CH₃). Cyclopropyl: 0.05 (m, 1 H, 2-H, unter CH₃-Signal, identifiziert durch COSY), 0.86 (m, 1 H, 3-H'), 0.65 (m, 1 H, 3-H), –0.21 (m, 1 H, 1-H); Kopplungskonstanten: $^2J(3-\text{H}, 3-\text{H}') = 3.7$, $^3J(1-\text{H}, 2-\text{H}) = 7.0$ (*trans*-Kopplung), $^3J(1-\text{H}, 3-\text{H}') = 7.6$ (*trans*-Kopplung), $^3J(1-\text{H}, 3-\text{H}) = 10.0$ (*cis*-Kopplung), $^3J(2-\text{H}, 3-\text{H}) = 3.7$ (*trans*-Kopplung), $^3J(2-\text{H}, 3-\text{H}') = 7.5$ Hz (*cis*-Kopplung); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 113.7$ (2Cp), 111.4 (Cp), 111.3 (Cp), 41.1 (CH₂), 36.5 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 133$ Hz, Zr-Cyclopropyl-CH), 25.4 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 155$ Hz, Cyclopropyl-C-2), 23.9 (CH₂), 19.3 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 155$ Hz, Cyclopropyl-C-3), 14.7 (CH₃).

3c (aus einem 20:20:60-Gemisch von **1**, **2c** und **3c**, erhalten aus **1** und **2c** bei Raumtemperatur in THF, spektroskopisch charakterisiert): ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 7.52, 6.14, 5.54$ (ABX, $^3J_{\text{trans}} = 19.5$, $^3J_{\text{cis}} = 14.5$, $^2J = 3.9$ Hz, je 1 H, Zr-CH=CH₂), 6.22 (s, 20 H, Cp), 2.37 (s, 2 H, ZrOCH₂); ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 185.6$ ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 120$ Hz, Zr-CH=), 127.3 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 153$ Hz, $^2J(\text{C}, \text{H}) = 6$ Hz, Zr-CH=CH₂), 113.2 (Cp), 109.3 (Cp), 64.8 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 153$ Hz, ZrOCH₂).

4c: Synthetisiert aus 300 mg (0.60 mmol) **1** und 338 mg (1.20 mmol) **2c** in 40 mL Toluol (6 d, 90 °C), Produkt isoliert aus Toluol bei –20 °C, Ausbeute 400 mg (44 %) **4c**, enthält ca. 30 % [$(\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2)_2\text{O}$]. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.96$ (s, 10 H, Cp), 5.82 (s, 10 H, Cp), Cyclopropyl: 1.01 (m, 2 H), 0.64 (m, 2 H), –0.20 (m, 1 H); Kopplungskonstanten: $^2J = 3.0$, $^3J(1-\text{H}, 2-\text{H}) = 7.6$ (*trans*-Kopplung), $^3J(1-\text{H}, 2-\text{H}') = 9.8$ (*cis*-Kopplung), $^3J(2-\text{H}, 3-\text{H}) = 4.3$ (*trans*-Kopplung), $^3J(2-\text{H}, 3-\text{H}') = 9.7$ Hz (*cis*-Kopplung); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 113.7$ (Cp), 108.0 (Cp), 26.5 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 129$ Hz, Zr-Cyclopropyl-CH), 11.1 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 155$ Hz, Cyclopropyl-CH₂).

Die entsprechenden (σ -Cyclopropyl)zirconium-Komplexe **4b**, **c** entstehen bei der Umsetzung von **1** mit (*E*)-1-Pentenylzirconocenchlorid **2b** bzw. Vinylzirconocenchlorid **2c**. In beiden Fällen kann durch das NMR-spektroskopische Verfolgen

der Reaktion die Bildung der Zwischenprodukte **3b** und **3c** nachgewiesen werden. Die Reaktion von **1** mit dem Acetylen-Hydrozirconierungsprodukt **2c** ist im Gegensatz zu den beiden anderen Reaktionen mit **2a**, **b** wesentlich weniger selektiv. Dabei wird neben dem Cyclopropylmetallocen-Komplex **4c** noch [$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})-\text{O}-\text{ZrCp}_2(\text{Cl})$] in ca. 30 % Ausbeute erhalten.

Detaillierte Untersuchungen zur Aufklärung des Mechanismus dieser Cyclopropanierung am Metallocenoxid-Gerüst stehen noch aus. Wir nehmen an, daß die primär gebildete Verbindung **3** durch eine dyotrope Umlagerung^[7, 8] mit dem Isomer **3'** im Gleichgewicht steht, bei dem die zu übertragende Methylengruppe und der Alkenylacceptor am Zr-O-Zr-Templat sich räumlich sehr nahe kommen. Darüber hinaus ist die μ -Oxobis(zirconocen)-Einheit eine gute Abgangsgruppe, und die O-Zr-verbrückende CH₂-Gruppe ist durch den benachbarten Oxonium-Sauerstoff für einen nucleophilen Angriff aktiviert. Die Bildung der C-C-Bindung zwischen dem Alken und der CH₂-Gruppe unter Spaltung der C-O-Bindung des Zr-O-C-Dreirings, gefolgt von einer 1,2-Alkylverschiebung vom Zirconiumatom zum benachbarten ehemaligen Alkenkohlenstoff (siehe Schema 1) erklärt zwangsläufig die Bildung der Cyclopropanierungsprodukte **4** mit der beobachteten Stereochemie.

Mit diesen Reaktionen mehren sich die Beispiele, bei denen kleine organische Einheiten an dem durch Cyclopentadienyllanden molekular stabilisierten Zr-O-Zr-Metallocid aufeinander zuwandern und miteinander reagieren^[3, 9]. Aus der Chemie solcher molekularen Verbindungen kann man deshalb vielleicht tatsächlich etwas über mögliche Einzelschritte von Reaktionen an Metallocidphasen heterogener Katalysatoren lernen^[10].

Eingegangen am 19. Mai 1994 [Z 6948]

- [1] Fischer-Tropsch-Chemie entspricht in wesentlichen Teilen der Chemie von Methylen auf der Metall/Metallocid-Katalysatoroberfläche: F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst. Chem.* **1926**, 7, 97; *Chem. Ber.* **1926**, 59, 830; R. C. Brady III, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6181; *ibid.* **1981**, 103, 1287; E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 479; C. K. Rofer-De Porter, *ibid.* **1981**, 81, 447; W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 117, zit. Lit.
- [2] G. Erker, U. Hoffmann, R. Zwettler, P. Betz, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 644; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 630.
- [3] C. E. H. Bawn, A. Ledwith, *Prog. Boron Chem.* **1964**, 1, 345, zit. Lit.; siehe auch: J. J. Tuariello, L. T. C. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4757; R. Köster, B. Rickborn, *ibid.* **1967**, 89, 2782.
- [4] G. Erker, S. Schmuck, U. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2330; siehe auch: K. Kropf, V. Skibbe, G. Erker, C. Krüger, *ibid.* **1983**, 105, 3353; R. Köster, M. Yalpani, *Angew. Chem.* **1985**, 95, 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 572.
- [5] G. Erker, M. Mena, M. Bendix, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 410, C5.
- [6] J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 333; G. Erker, R. Schlund, C. Krüger, *Organometallics* **1989**, 8, 2349; I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, C. Krüger, G. Erker, *ibid.* **1990**, 9, 517, zit. Lit.
- [7] G. Erker, M. Bendix, R. Petrenz, *Organometallics* **1994**, 13, 456.
- [8] M. T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 16, 33; G. Erker, K. Kropf, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2437.
- [9] G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 103; *Angew. Chem.* **1989**, 101, 411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 397, zit. Lit.
- [10] Zur Beschreibung von entfernt verwandten molekularen Fischer-Tropsch-Metallverbindungen siehe: M. L. Turner, P. K. Byers, H. C. Long, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4417, zit. Lit.