

3 ($X = I$) zurück. Weiterhin entsteht Anisol **17**, so daß wir dem Öl die Struktur **16** zuordnen. Führt man die Reaktion mit Hexadeuteriophenol durch, so läßt sich durch FDMS- und NMR-Experimente (1H - ^{13}C -Kopplung) der Einbau eines Deuteriumatoms in *o*-Position in einen Phenylring des gebildeten Salzes **3** nachweisen.

Bei der Reaktion von **10** mit HCl bilden sich mehrere, bisher nicht aufgeklärte Reaktionsprodukte, unter denen **3** nicht nachzuweisen ist (^{31}P -NMR). Setzt man **10** mit Methyliodid um, so kann man nach mehrtagigem Rühren wenig des Diphosphaallylkationiodids **12a** ($R = CH_3$) isolieren, das man auch aus **11a** mit Methyliodid erhält^[11]. Wir glauben daher nicht, daß die Bildung von **16** aus **10** und **13** über den primären Austritt eines Phenyl-Anions aus der apikalen Position von **10** verläuft. Wir neigen vielmehr zu folgender Annahme: Primär bildet sich eine hexakoordinierte Spezies **14**^[12]; bei der Öffnung des Heteroringes entsteht eine anionische Phenylgruppe, die das phenolische Proton unter Bildung von **15** übernimmt. **15** geht seinerseits in **16** über^[13]. Mit Methyliodid bilden sich daraus **3** ($X = I$) und Anisol **17**.

Experimentelles

Synthese von **10**: 510 mg (2.8 mmol) **8** und 2.0 mmol **3** oder **7** werden in 8 mL wasserfreiem Pyridin gelöst. Nach 6 d Röhren unter Lichtausschluß saugt man das Produkt **10** ab, wäscht je zweimal mit 5 mL wasserfreiem Pyridin und 5 mL wasserfreiem Petrolether und trocknet 24 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum.

Eingegangen am 12. April 1995 [Z 7888]

Stichworte: Benzodiphosphole · Diphosphaallyl-Kationen · Phosphorverbindungen · Umlagerungen

- [1] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McElvee, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3539–3540; vgl. auch H. Schmidbaur, *Nachr. Chem. Tech.* **1979**, *27*, 620.
- [2] H. J. Bestmann, H. P. Oechsner, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 861–865.
- [3] H. J. Bestmann, L. Kisielowski, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *23*, 3301–3304.
- [4] Zur *o*-Metallierung von Phosphoniumsalzen, Phosphiniminen und Phosphoniumyliden vgl. D. Seyferth, M. A. Eisert, J. K. Heeren, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 101–108; G. Wittig, G. Geissler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44–57; H. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2563–2566; J. C. Baldwin, W. C. Kaska, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 686–691; C. G. Stuckwisch, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1173–1178; B. Schaub, T. Jenny, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4097–4100; B. Schaub, M. Schlosser, *ibid.* **1985**, *26*, 1623–1626.
- [5] D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi, P. Gillespie, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 99–127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 91–119.
- [6] R. Hoffmann, J. M. Howell, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3047–3058.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **10a** ($R = CH_3$): $C_{38}H_{32}P_2$; $M = 550.58$; triklin; Raumgruppe $P1$; $a = 9.007(5)$, $b = 11.51(7)$, $c = 16.234(9)$ Å, $\alpha = 71.40(5)$, $\beta = 109.68(3)$, $\gamma = 85.01(5)$; $V = 1581(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.131$ Mg/m³, $F(000) = 556$, $T = 200(2)$ K. Die Datensammlung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Nicolet R3mV mit graphitmonochromatisierter Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) im Bereich $4.0^\circ \leq 2\theta \leq 52.0^\circ$; ω -scan-Modus (6552 Reflexe gemessen, davon 6210 unabhängig und 2902 mit $I > 2\sigma(I)$). Strukturlösung mit Direkten Methoden SHELXTL Plus V4.11. Die Verfeinerung erfolgte mit voller Matrix nach F^2 nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL93, G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und als Reitermodell isotrop verfeinert. 389 verfeinerte Parameter; R-Werte: $R1 = 0.0931$ ($I > \sigma(I)$), $wR2 = 0.4148$ (alle Daten) mit $R1 = \sum|F_o - F_c|/\sum F_o$ und $wR2 = \sum w \sigma(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2)^{20.5}$; maximale/minimale Restelektronendichte: $0.893/-0.671$ e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturaufklärung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] [1-(Diphenylphosphanyl)alkylienen]triphenylphosphorane wurden von Issleib et al. durch Umylidierung aus Alkylidentrifenyphosphoranen und Chlordiphenylphosphan hergestellt: K. Issleib, R. Lindner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 40–52.
- [9] Die Struktur von **11a** bietet keinerlei Besonderheiten; sie wird an anderer Stelle publiziert. Siehe F. Hampel, H. J. Bestmann, H. P. Oechsner, C. Egerer-Sieber, *Z. Kristallogr.*, im Druck.

- [10] D. Hellwinkel, W. Lindner, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1497–1505.
- [11] **12a**: Schmp. 143 °C; 1H -NMR (400 MHz, CDCl₃, 31 °C, TMS): $\delta = 1.6$ (dd, als t erscheinend, $^3J(P,H) = 15$ Hz, 3H, CCH₃), 1.65 (dd, $^2J(P,H) = 12$ Hz, $^4J(P,H) = 1.5$ Hz, 3H, PCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl₃, 31 °C, TMS): $\delta = 0.5$ (dd, als t erscheinend, $^1J(P,C) = 119$ Hz, 1C, PCP), 14.5 (dd, $^1J(P,C) = 60$ Hz, $^3J(P,C) = 5$ Hz, 1C, PCH₃), 16.5 (dd, $^2J(P,C) = 4.6$ und 1.5 Hz, 1C, CCH₃); ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl₃, 31 °C, H₃PO₄): $\delta = 24.3$ (dd, $^2J(P,P) = 55$ und 101 Hz, 2P, PCP).
- [12] Vgl. F. Ramirez, K. Tasaka, N. B. Desai, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 751–755; D. Hellwinkel, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 1–64.
- [13] Vgl. dazu H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Buchner, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1238–1250.

Diastereoselektive kathodische Cyclisierung von 1-(4- und 1-(3-Oxoalkyl)pyridinium-Salzen zu Chinolizidin- bzw. Indolizidin-Derivaten**

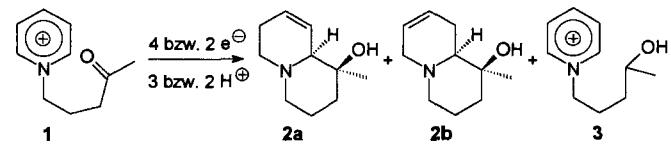
Rüdiger Gorny, Hans J. Schäfer* und Roland Fröhlich

Professor Hans Jürgen Bestmann zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Reaktivitätsumpolung durch Elektronenübertragung hat sich zu einem leistungsfähigen Syntheseprinzip für Cyclisierungen entwickelt. Dazu wird in acyclischen Molekülen mit zwei funktionellen Gruppen gleicher Reaktivität eine dieser Gruppen reduktiv oder oxidativ umgepolt und damit die intramolekulare CC-Verknüpfung eingeleitet. Die Elektrode hat sich dafür als nützliches Reagens erwiesen, was durch eine Vielzahl von Cyclisierungen an der Anode^[1] und Kathode^[2] dokumentiert ist.

Aceton und Pyridin lassen sich kathodisch in saurem Elektrolyten zu Tetrahydropyridylalkylalkoholen kuppln^[3–5]. Wir berichten hier über eine intramolekulare Version dieser CC-Verknüpfung, die einen einfachen Zugang zu Heterobicyclen eröffnet. Als Edukte wählten wir Oxoalkylpyridiniumhalogenide, die durch nucleophile Substitution von Halogenketonen mit Pyridin rasch zugänglich sind und in denen das Aren durch die Quaternarisierung des Stickstoffs für die Reduktion zusätzlich aktiviert ist.

1 wurde in 68 % Ausbeute aus Pyridin und 5-Chlorpentan-2-on erhalten^[6]. Die potentialkontrollierte Elektrolyse von **1** in einer geteilten Zelle bei -1.37 V (gegen gKE) in 10 proz. wäßriger H₂SO₄ liefert nach einem Stromverbrauch von 18 F mol⁻¹ 12 % **2a**, **b** im Verhältnis 1.3:1.0 und 28 % **3**^[7]; gleichzeitig wird eine starke Wasserstoffentwicklung beobachtet. Bei einer Elektrolyse mit einem Ladungsverbrauch von 4 F mol⁻¹ werden 9 % **2a**, **b** (**a:b** = 1.3:1.0) erhalten.



[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dr. R. Gorny, Dr. R. Fröhlich^[+]
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster
Telefax: Int. + 231/839772
E-mail: schafeh@uni-muenster.de

[+] Röntgenstrukturanalysen

[**] Elektroorganische Synthese, 61. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie mit einem Promotionsstipendium an R. G. und vom Graduiertenkolleg „Hochreaktive Mehrfachbindungssysteme“ gefördert. – 60. Mitteilung: B. Klotz-Berndes, H. J. Schäfer, M. Grehl, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 218–220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 189–191.

Die Ausbeute an **2** lässt sich durch Verminderung der konkurrierenden Protonenreduktion erhöhen. Eine Senkung der H^+ -Konzentration auf 5% erbrachte zunächst noch keine Ausbeutesteigerung; bei pH 7 blieb die Bildung von **2** sogar ganz aus. Wenn jedoch bei konstantem Strom elektrolysiert wird, lässt sich die Ausbeute durch Verminderung der Stromdichte auf 30% **2** ($i = 4.2 \text{ mA cm}^{-2}$) steigern. Durch Verdoppelung der Ladungsmenge gelingt eine weitere Erhöhung der Ausbeute auf 58% **2**. Eine 0.2 M Lösung von **1** ergibt unter diesen Bedingungen die beste Ausbeute; höhere (0.4 M **1**:50% **2**) oder niedrigere Konzentrationen an **1** (0.1 M **1**:50% **2**) vermindern sie. Die Schwefelsäurekonzentration ist mit 10% am günstigsten; in 5proz. H_2SO_4 sinkt die Ausbeute leicht, in 20proz. H_2SO_4 stärker. Die Temperatur beeinflusst im Bereich von 3 bis 40 °C die Ausbeute nur geringfügig. Das Verhältnis von **2a**:**2b** beträgt in allen Fällen 1.3:1.0. An einer Graphit-, Glaskohlenstoff- oder Bleikathode an Stelle der Quecksilberkathode tritt eine mehr oder minder ausgeprägte Passivierung ein. An der Bleikathode lassen sich nach mehrmaliger Unterbrechung der Elektrolyse und Polieren der Kathodenoberfläche noch 38% **2** erhalten. Die stärkere Passivierung an Graphit oder Glaskohlenstoff kann auf diesem Wege nicht behoben werden; **1** wird an diesen Kathoden nicht umgesetzt.

Die Struktur von **2a**, **b** wird NMR-spektroskopisch und die von **2a** insbesondere durch eine Röntgenstrukturanalyse^[8] gesichert (Abb. 1 a).

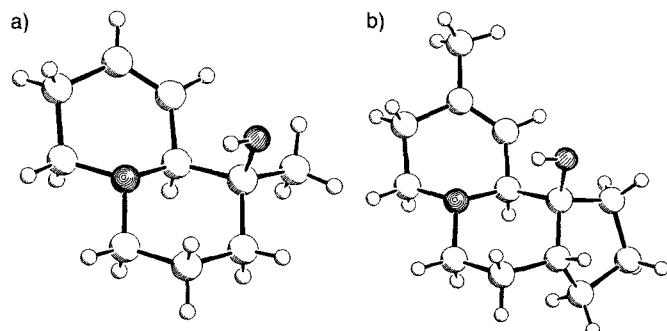
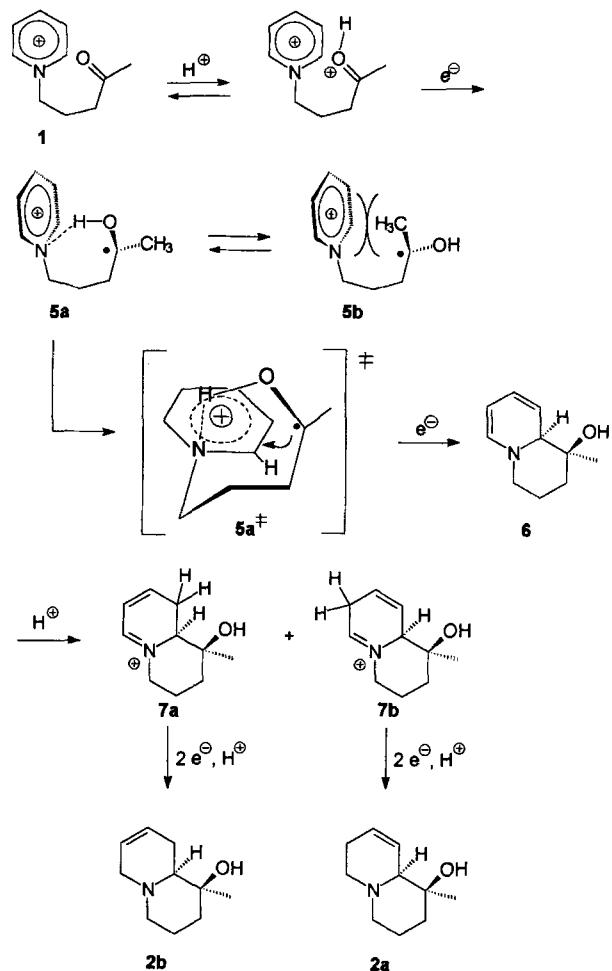


Abb. 1. a) Struktur von **2a** [8] und b) von **29a** im Kristall [8].

Die 1H -NMR-Signale der olefinischen Protonen bei $\delta = 5.7$ und 5.8 lassen unter den denkbaren Doppelbindungsisomeren nur **2a** und **2b** zu. Die Chinolizidine **2a** und **2b** werden durch katalytische Hydrierung ($H_2/Pd/C$) in 92% Ausbeute in das beschriebene (*1S*^{*},*9aS*^{*})-1-Methylchinolizidin-1-ol (**4**)^[9] überführt (nicht abgebildet).

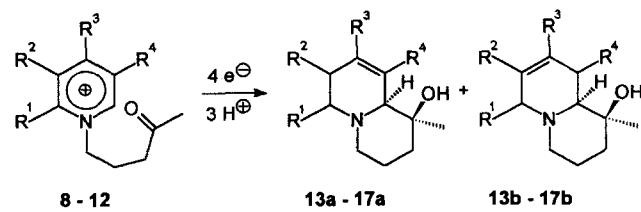
Messungen mit der Differential-Puls-Polarographie bei den pH-Werten 1–4 und Extrapolation der Werte auf 10proz. Schwefelsäure ergeben, daß der Pyridiniumrest bei -1.43 V (gKE) und die Carbonylgruppe bei -1.37 V reduziert werden. Die relative Lage dieser Potentiale, die Produktstrukturen und der für die kathodische Kupplung von Aceton mit Pyridin postulierte Ablauf^[10] stützen den in Schema 1 skizzierten Mechanismus.

Die protonierte Carbonylgruppe wird zum Radikal reduziert, das sich an den Pyridiniumring addiert. Nach AM1-Rechnungen hat der Stickstoff im Radikalkation **5** eine negative Partialladung, so daß die Cyclisierung aus der Konformation **5a** möglicherweise durch eine Wasserstoffbrücke begünstigt wird, während die Cyclisierung von **5b** wegen der Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe und dem Pyridiniumring sterisch behindert ist. Aus **5a** entsteht **6** mit der (*1S*^{*},*9aS*^{*})-Konfiguration. **6** wird zu den Immonium-Ionen **7a** und **7b** protoniert, deren 2e-Reduktion zu **2b** bzw. **2a** führt.



Schema 1. Postulierter Verlauf der Reaktion **1** → **2**.

Um die Anwendungsbreite der reduktiven Cyclisierung sichtbar zu machen, wurde zum einen der Pyridiniumring substituiert und zum anderen die Größe des anellierten Ringes variiert. Dazu wurden die Pyridinium-Salze **8–12** aus den entsprechenden Pyridinen und 5-Chlorpentan-2-on in 33–63% Ausbeute hergestellt und unter den für **2** optimierten Bedingungen zu den Chinolizidinen **13–17** cyclisiert (Tabelle 1).



Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	Produkt	Ausb. [%]
1	1	H	H	H	2	58
2	8	CH ₃	H	H	13	40
3	9	H	CH ₃	H	14	45
4	10	H	H	CH ₃	15	59
5	11	H	H	<i>t</i> Bu	16	62
6	12	CH ₃	H	<i>n</i> Bu	17	41

[a] Bedingungen: Ladungsverbrauch: 8 F mol⁻¹, Stromdichte: 4.2 mA cm⁻², 10proz. Schwefelsäure, 0.2 M Pyridiniumsalz-Lösung, 20 °C.

Die Strukturen von **13–17** wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und Massenspektren gesichert, die von **16a** insbesondere durch eine Röntgenstrukturanalyse^[8] belegt. Bei der Reduktion von **8**, **9**, **12** bilden sich durch die Alkylsubstituenten mehrere Diastereomere. Aus **9** werden sechs Isomere im gaschromatographisch bestimmten Verhältnis von 2.4:1.5:1.2:1.0:3.6:3.6 erhalten, die chromatographisch nicht getrennt werden konnten. Bei **8** kupplt bevorzugt der unsubstituierte Kohlenstoff C-6 des Pyridiniumringes; die Produkte der Kupplung am substituierten Kohlenstoff C-2 sind nur in Spuren zu erkennen. Aus **12** werden Doppelbindungs isomere und C-2-Epimere der Kupplung an C-6 erhalten. Die Ausbeuten für die Cyclisierung der 4-substituierten Pyridiniumchloride **10** und **11** sind mit der für das unsubstituierte **1** vergleichbar. Bei **8**, **9**, **12** wird die Ausbeute bei der Cyclisierung offenbar durch sterische Wechselwirkung mit den Substituenten am Pyridiniumring etwas vermindert.

Die reduktive Cyclisierung von **18** und **19** sollte zum Indolizidingerüst führen. **18** bzw. **19** wurden in 80 bzw. 88 % Ausbeute durch Alkylierung von Pyridin bzw. 4-*tert*-Butylpyridin mit 2-(2-Bromethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan hergestellt. Ihre kathodische Reduktion unter den für **2** optimierten Bedingungen ergab jeweils nur ein Doppelbindungs isomer der Indolizidine **20** bzw. **21** (Tabelle 2). Die Strukturen von **20** und **21** wurden durch die spektroskopischen Daten im Vergleich mit denen von **2a** und **16a** und im Falle von **20** zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse^[8] gesichert.

Während sich bei der Cyclisierung zum Fünfring die Ausbeute im Vergleich zu der von **2** kaum mindert, gilt dies für die Anellierung des Siebenringes erwartungsgemäß nicht. Aus **22** bzw. **23** hergestellt in 83 bzw. 87% Ausbeute aus Pyridin bzw. 4-*tert*-Butylpyridin und 6-Bromhexan-2-on, werden unter den für **2** optimierten Bedingungen 14% **24a, b** bzw. 16% **25a, b**, zusammen mit je 16% der acyclischen Alkohole **26** bzw. **27**, erhalten (Tabelle 2).

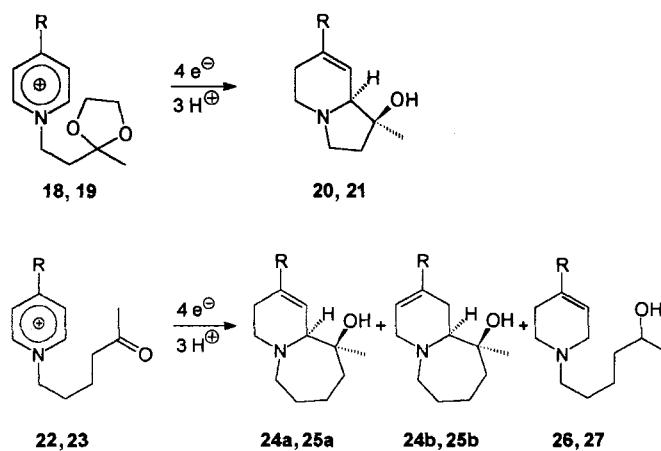
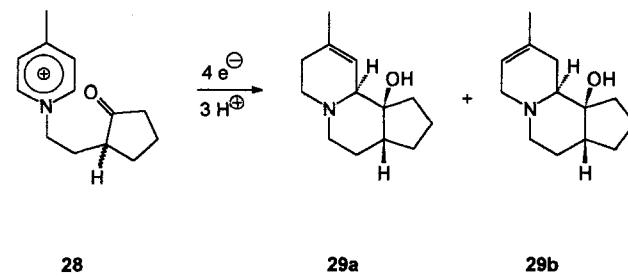


Tabelle 2. Reduktive Cyclisierung der 1-[2-(2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl)ethyl]pyridiniumbromide **18** und **19** zu den Indolizidinen **20** bzw. **21** und der 1-(5-Oxo-hexyl)pyridiniumbromide **22** und **23** zu den Pyridoazepinen **24** bzw. **25** sowie den Alkoholen **26** bzw. **27**. Bedingungen siehe Tabelle 1.

Nr.	Pyridinium-Salz	R	Produkte		
			Ausb.	[%]	Ausb. [%]
1	18	H	20	55	
2	19	<i>t</i> Bu	21	58	
3	22	H	24a, b	14	26 16
4	23	<i>t</i> Bu	25a, b	16	27 16

Auch ein tricyclisches Chinolizidin ist in nur drei Stufen über **28** leicht zugänglich. Das Pyridiniumbromid **28** wird durch Alkylierung von γ -Picolin mit 2-(2-Bromethyl)cyclopentanon in 83 % Ausbeute erhalten. Seine kathodische Cyclisierung ergibt 46% **29a, b** im Verhältnis >20:1.



Die Struktur von **29a** wurde spektroskopisch und insbesondere durch eine Röntgenstrukturanalyse^[8] (Abb. 1b) eindeutig gesichert.

In diesem Fall wird regioselektiv ein Doppelbindungs isomer gebildet, und gleichzeitig werden drei stereogene Zentren diastereoselektiv aufgebaut. Die bevorzugte Bildung des (3a*R*^{*,9a*S*^{*,9b*S*^{*}})-Diastereomers lässt sich über die in diesem Falle geringere sterische Wechselwirkung von 2-H des Pyridiniumringes mit dem *exo*-ständigen angulären H-Atom der Seitenkette deuten.}

Über den Schlüsselschritt dieser neuen kathodischen Cyclisierung werden über nur zwei bis drei Stufen in einfacher Reaktion Chinolizidin- und Indolizidin-Derivate diastereoselektiv zugänglich.

Experimentelles

28: 2.79 g (30 mmol) 4-Methylpyridin und 3.82 g (20 mmol) 2-(2-Bromethyl)cyclopentanon [11] werden 20 min auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur versetzt man mit 80 mL Ether, röhrt 10 min und dekantiert den Ether ab. Dieser Vorgang wird noch zweimal mit je 50 mL Ether wiederholt. Dann löst man den Rückstand unter leichtem Erwärmen in 5 mL Methanol, versetzt mit 80 mL Ether und röhrt 5 min, bevor abdekantiert wird. Nach dem abschließenden Waschen mit 50 mL Ether und Abdekantieren wird der Rückstand mit Methanol als Laufmittel über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Nach Entfernen des Methanols im Vakuum verbleiben 4.82 g (17 mmol, 83 %) **28**. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): δ = 1.61–2.00 (m, 2H, NCH_2CH_2), 2.03–2.45 (m, 7H, Cyclopentanon-H), 2.73 (s, 3H, CH_3), 4.65–4.86 ((von CH_3OH teilweise überdeckt) NCH_2), 7.99 (d, 3J = 6.5 Hz, 2H, NCHCH), 8.91 (d, 3J = 6.5 Hz, 2H, NCH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): δ = 21.9 (t, NCH_2CH_2), 22.3 (q, CH_3), 30.9 (t, OCCH_2CH_2), 32.8 (t, OCCHCH_2), 38.8 (t, OCCH_2), 47.3 (d, OCCH), 60.7 (s, NCH_2), 130.3 (d, NCHCH), 145.3 (d, NCH), 1617 (s, CCH_3), 222.0 (s, CO).

29: 2.84 g (10.0 mmol) **28** werden in 50 mL 10proz. Schwefelsäure gelöst und in einer geteilten Becherglaszelle mit einer Quecksilberbodenkathode (19 cm^2) und einer Platinanode (1 cm^2) bei einer Stromdichte von 4.2 mA cm^{-2} (an der Kathode) und einer Temperatur von 20 °C bis zum Verbrauch von 8.2 F mol^{-1} elektrolysiert. Der Katholyt wird mit festem Natriumcarbonat alkalisch gemacht und mit Dichlormethan ausgeschüttet. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wird eingeeengt und die Lösung mit Diethylether als Laufmittel über eine Kieselgelsäule filtriert, wobei 0.95 g (4.6 mmol, 46 %) **29a, b** erhalten werden. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.44–2.03 (m, 10H), 1.68 (s, CH_3), 2.23–2.36 (m, 3H, 7-H_{ex}, 8-H_{ex}, 5-H_{ax}), 2.51–2.58 (m, 2H, 5-H_{eq} und 10a-H), 2.61 (s, 1H, OH), 2.71–2.81 (m, 1H, 7-H_{eq}), 5.35 (s, 1H, 10-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.4 (t, C-2), 23.3 (q, CH_3), 23.5 (t, C-4), 26.1 (t, C-3), 30.4 (t, C-1), 33.5 (t, C-8), 43.8 (d, C-3a), 51.3 (t, C-5), 52.5 (t, C-7), 63.2 (d, C-10a), 78.5 (s, C-10b), 118.5 (d, C-10), 135.8 (s, C-9).

Eingegangen am 18. April 1995 [Z 7894]

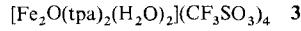
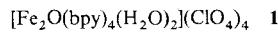
Stichworte: Chinolizidine · Cyclisierungen · Elektrochemie · Heterocyclen · Indolizidine

- [1] H. J. Schäfer in *Organic Electrochemistry* (Hrsg.: H. Lund, M. M. Baizer), Dekker, New York, 1991, S. 949; dort S. 985; H. J. Schäfer, W. Eilenberg, *Heterocycles* 1989, 28, 979–985; L. V. Tinao-Wooldridge, K. D. Moeller, C. M. Hudson, *J. Org. Chem.* 1994, 59, 2381–2389; S. Maki, K. Toyoda, S. Kosemura, S. Yamamura, *Chem. Lett.* 1993, 1059–1062; S. Yamamura, Y. Shizuti, H. Shigemori, Y. Okuno, M. Ohkubo, *Tetrahedron* 1991, 47, 635–644; E. G. Corley, N. L. Abramson, J. S. Amato, L. M. Weinstock, *ibid.* 1991, 47, 757–766.
- [2] M. M. Baizer in *Organic Electrochemistry* (Hrsg.: H. Lund, M. M. Baizer), Dekker, New York, 1991, S. 879; R. D. Little, C. G. Sowell in *Electroorganic Synthesis* (Hrsg.: R. D. Little, N. L. Weinberg), Dekker, New York, 1991, S. 323; T. Shono, N. Kise, T. Suzumoto, T. Morimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 4676–4677; C. G. Sowell, R. L. Wolin, R. D. Little, *Tetrahedron Lett.* 1990, 31, 485–488; N. Kise, T. Suzumoto, T. Shono, *J. Org. Chem.* 1994, 59, 1407–1413; R. D. Little, R. Wolin, G. Sowell, *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku* 1994, 62, 1105–1108; [Chem. Abstr. 1995, 122, 117416u]; S. Donnelly, J. Grimshaw, J. Trocha-Grimshaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 2171–2172.
- [3] T. Nonaka, K. Sugino, *J. Electrochem. Soc.* 1969, 116, 615–616.
- [4] M. Ferles, M. Vanka, A. Šilhánková, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1969, 34, 2108–2113.
- [5] T. Nonaka, T. Sekine, K. Odo, K. Sugino, *Electrochim. Acta* 1977, 22, 271–277.
- [6] D. A. Jaeger, M. R. Frey, *J. Org. Chem.* 1982, 47, 311–315.
- [7] Die Salze 1, 3, 8–12 lagen als Chloride und die Salze 18, 19, 22, 23 und 28 als Bromide vor. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Anionen in den Formelbildern nicht aufgeführt.
- [8] Daten zu den vier Röntgenstrukturanalysen: übereinstimmende Angaben: Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, $T = 223 \text{ K}$, ω -20-Scan; Lösung mit Direkten Methoden. Wasserstoffatome in berechneten Positionen. – 2a: $C_{10}H_{17}NO$, $M = 167.25$, Kristallgröße $1.0 \times 1.1 \times 1.2 \text{ mm}^3$, $a = 7.513(1)$, $b = 8.557(1)$, $c = 8.769(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 66.70(1)$, $\beta = 73.41(2)$, $\gamma = 66.91(1)^\circ$, $V = 470.6(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.180 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 5.9 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 2$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), 2179 gemessene Reflexe ($+h, \pm k, \pm l$), 1965 unabhängige und 1949 beobachtete [$I \geq 2\sigma(I)$] Reflexe, 112 verfeinerte Parameter, $R = 0.043$, $wR^2 = 0.118$, max. Restelektronendichte 0.19 ($-0.28) \text{ e \AA}^{-3}$. – 16a: $C_{14}H_{21}NO$, $M = 207.31$, Kristallgröße $1.2 \times 1.0 \times 1.0 \text{ mm}^3$, $a = 7.871(1)$, $b = 9.231(1)$, $c = 9.991(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 76.22(1)$, $\beta = 81.79(1)$, $\gamma = 73.65(1)^\circ$, $V = 674.3(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.100 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 5.2 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 2$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), 3027 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, -l$), 2812 unabhängige und 2749 beobachtete [$I \geq 2\sigma(I)$] Reflexe, 151 verfeinerte Parameter, $R = 0.032$, $wR^2 = 0.075$, max. Restelektronendichte 0.25 ($-0.17) \text{ e \AA}^{-3}$. – 20: $C_9H_{15}NO$, $M = 153.22$, Kristallgröße $1.0 \times 0.7 \times 0.6 \text{ mm}^3$, $a = 7.153(1)$, $b = 8.375(1)$, $c = 8.733(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 99.47(1)$, $\beta = 109.60(1)$, $\gamma = 110.89(1)^\circ$, $V = 435.80(9) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.168 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 6.0 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 2$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), 1896 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, -l$), 1773 unabhängige und 1750 beobachtete [$I \geq 2\sigma(I)$] Reflexe, 103 verfeinerte Parameter, $R = 0.043$, $wR^2 = 0.117$, max. Restelektronendichte 0.30 ($-0.17) \text{ e \AA}^{-3}$. – 29a: $C_{13}H_{21}NO$, $M = 207.31$, Kristallgröße $0.4 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$, $a = 7.134(1)$, $b = 9.402(3)$, $c = 9.326(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 101.39(3)$, $\beta = 98.03(2)$, $\gamma = 105.46(3)^\circ$, $V = 578.6(3) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.190 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 5.7 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 2$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), 2514 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, -l$), 2363 unabhängige und 2118 beobachtete [$I \geq 2\sigma(I)$] Reflexe, 139 verfeinerte Parameter, $R = 0.066$, $wR^2 = 0.239$, max. Restelektronendichte 0.36 ($-0.37) \text{ e \AA}^{-3}$. – Benutzte Programme: SHELX-86, SHELX-93, SCHAKAL-92. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-401870 für 2a, CSD-401868 für 16a, CSD-401869 für 20 und CSD-401867 für 29a angefordert werden.
- [9] A. Šilhánková, J. Lávicka, S. Kafka, M. Ferles, *Collect. Czech. Commun.* 1983, 48, 1435–1439.
- [10] T. Nonaka, S. Miyaji, K. Odo, *Denki Kagaku* 1973, 41, 142–149, [Chem. Abstr. 1973, 79, 4677e].
- [11] K. Jarowicki, T. Jaworski, *Monatsh. Chem.* 1984, 115, 605–612; J. K. Crandall, R. J. Seidewand, *J. Org. Chem.* 1970, 35, 697–701.

Eine Alkylperoxoisen(III)-Zwischenstufe und ihre Rolle bei der Oxidation aliphatischer C-H-Bindungen**

Jinheung Kim, Edmund Larka, Elizabeth C. Wilkinson und Lawrence Que, Jr.*

Alkylperoxoisen(III)-Zwischenstufen sind zur Erklärung des Mechanismus der von Nicht-Häm-Eisenkomplexen katalysierten Alkanoxidation durch Alkylhydroperoxide herangezogen worden^[1]. Derartige katalytische Systeme sind als Modelle für die Methan-Monoxygenase^[2] und andere Nicht-Häm-Eisen-Oxygenasen^[3] von Interesse. Ménage et al. beobachteten unlängst die kurzzeitige Bildung einer Zwischenstufe bei der Umsetzung von **1**^[4] mit ROOH in Gegenwart von Alkoholen R'OH^[5]. Dieses Intermediat wurde als einkerniger Fe^{III}-OOR-Komplex **2** postuliert und zwar auf der Grundlage a) des Low-spin-Fe^{III}-EPR-Signals, das 0.8 Spins pro Eisenatom entspricht, b) der auf die Alkylperoxogruppe zurückzuführenden Resonanz-Raman-Signale und c) der Beeinflussung der spektroskopischen Charakteristika durch den Alkohol. Wir zeigen nun,



dass sich eine analoge Zwischenstufe auch aus einem anderen μ -Oxodiesen(III)-Katalysator, **3**^[4], bilden kann, und charakterisieren dieses Intermediat durch Resonanz-Raman-Spektroskopie und Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie. Wir berichten weiterhin, daß diese Zwischenstufe direkt die bei der Oxidation von Alkoholen mit diesem katalytischen System notwendige Spaltung aliphatischer C-H-Bindungen bewirkt.

Die Verbindung **3** wurde synthetisiert und als μ -Oxodiesen(III)-Komplex mit terminalen Aqua-Liganden charakterisiert^[6]. In Gegenwart von tBuOOH (TBHP^[4]) katalysiert **3** die Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol (7 Katalysezyklen) und die Oxidation von Cyclohexanol zu Cyclohexanon (18 Katalysezyklen)^[7]. Bei Alkohol-Substraten führt die Reaktion von **3** mit TBHP im Überschuss in CH₃CN bei –40 °C zu einer kurzelbigen, blauen Verbindung, **4** ($\lambda_{\text{max}} = 598 \text{ nm}$, Abb. 1), deren

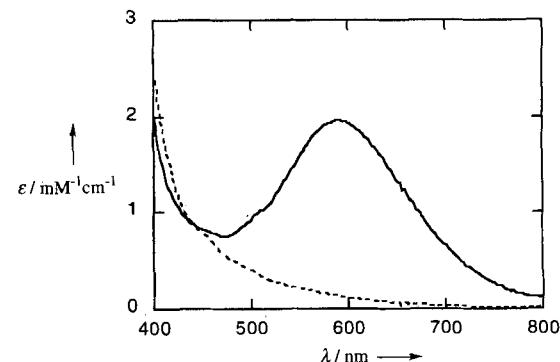


Abb. 1. Elektronenspektrum von **5** (---) und **4** (—) in CH₃CN für den Fall R'OH = Cyclohexanol. Konzentrationen: 0.7 mm (**3**), 0.14 M (Cyclohexanol), 21 mM (TBHP).

[*] Prof. L. Que, Jr., J. Kim, Dr. E. Larka, E. C. Wilkinson
Department of Chemistry, University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)
Telefax: Int. + 612/624-7029

[**] Wir danken Maren Bunge für die Aufnahme der Elektrospray-Ionisations-Massenspektren. Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert (Fördernummer GM-38767).