

2: Farbloser Feststoff, Schmp. 77 °C;  $[\alpha]_D^{23} = -68.4$  (c = 1.9 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.15 - 2.20$  (m, 3 H), 1.58 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 2.79 (s, 3 H), 3.63 (q,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 3.72 (s, 3 H), 4.08 (d,  $J = 12.3$  Hz, 1 H), 4.22 (d,  $J = 12.3$  Hz, 1 H), 7.30 – 7.50 (m, 5 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.8, 44.1, 51.8, 64.1, 65.2, 127.6, 128.7, 131.2, 132.6, 171.6$ ;  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -10.0$  (breites q,  $J = 95$  Hz); IR:  $\tilde{\nu} = 3009, 2954, 2416, 1743, 1452, 1433, 1221, 1166, 1114, 866, 748, 700 \text{ cm}^{-1}$ ; Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{BNO}_2$ : C 65.19, H 9.12, B 4.89, N 6.33; gef.: C 64.93, H 9.11, B 5.05, N 6.28.

3: Farbloser Feststoff, Schmp. 92 – 93 °C;  $[\alpha]_D^{23} = -63.2$  (c = 1.9 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.15 - 2.15$  (breites m, 3 H), 1.59 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 2.56 (s, 3 H), 3.76 (s, 3 H), 3.79 (q,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 3.99 (d,  $J = 12.2$  Hz, 1 H), 4.39 (d,  $J = 12.2$  Hz, 1 H), 7.30 – 7.55 (m, 5 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.1, 46.1, 51.9, 61.6, 65.8, 127.7, 128.7, 131.2, 132.6, 170.7$ ;  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -10.5$  (m); IR:  $\tilde{\nu} = 2958, 2379, 1740, 1451, 1397, 1211, 1176, 1087, 858, 743, 699 \text{ cm}^{-1}$ ; Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{BNO}_2$ : C 65.19, H 9.12, B 4.89, N 6.33; gef.: C 65.08, H 9.21, B 4.85, N 6.31.

Selektive Darstellung von 2: Zu einer Lösung von 300 mg (1.45 mmol) des Aminoesters 1 in 8 mL Hexan gibt man bei Raumtemperatur tropfenweise 0.135 mL (1.375 mmol)  $\text{BH}_3\text{-SM}_2$ , wobei sich nach 5 min ein weißer Niederschlag abzuscheiden beginnt. Man röhrt noch 24 h, filtriert dann ab, wäscht den Feststoff mit etwas Hexan und trocknet ihn im Vakuum. Die beiden Diastereomere 2 und 3 liegen, wie  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch gezeigt, im Verhältnis 95:5 vor. Nach Umkristallisieren aus Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:1 erhält man 225 mg (78%) des Boran-Aminoesters 2.

Alkylierung von 2 mit KHMDS: Zu 0.545 mL (0.27 mmol) einer 0.5 M Toluollösung von KHMDS in 3 mL THF gibt man bei –78 °C eine gekühlte Lösung von 50 mg (0.23 mmol) 2 in 0.5 mL Toluol zu, röhrt 15 min bei –23 °C, kühl dann auf –78 °C, gibt mit einer Spritze 0.041 mL (0.34 mmol) Benzylbromid zu, röhrt die Reaktionslösung 2 h bei –78 °C und erwärmt sodann während 2 h auf 0 °C. Man gibt 2 mL einer gesättigten, wäßrigen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung zu, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet, der durch Zugabe von 2 mL Wasser in Lösung gebracht werden kann. Man extrahiert die wäßrige Phase fünfmal mit je 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wäscht die vereinigten organischen Phasen mit wäßriger  $\text{NaCl}$ -Lösung, trocknet sie über  $\text{MgSO}_4$ , entfernt das Lösungsmittel und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat 98:2). Man erhält 52 mg (78%) des Aminoesters 4a.

Alkylierung von 2 mit LDA/HMPA: 0.577 mL (0.75 mmol) einer 1.3 M n-Butyllithiumlösung in Hexan werden bei 0 °C zu einer Lösung von 0.115 mL (0.818 mmol) Diisopropylamin in 3 mL THF gegeben. Man röhrt diese LDA-Lösung 15 min bei 0 °C, kühl auf –78 °C, gibt eine gekühlte Lösung von 150 mg (0.68 mmol) 2 in 0.5 mL Toluol zu, röhrt 15 min bei –23 °C, kühl die Reaktionsmischung auf –78 °C und gibt schnell 0.237 mL (1.364 mmol) HMPA und anschließend tropfenweise 0.097 mL (1.023 mmol) Bromessigsäuremethylester zu. Die Reaktionslösung wird 2 h bei –78 °C geröhrt und dann innerhalb von 2 h auf 0 °C gebracht. Man versetzt mit 2 mL einer gesättigten, wäßrigen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet, der sich durch Zugabe von etwas Wasser auflöst. Man extrahiert die wäßrige Phase fünfmal mit je 10 mL Diethylether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit NaCl-Lösung, trocknet sie über  $\text{MgSO}_4$ , entfernt das Lösungsmittel und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat 98:2). Man erhält 155 mg (82%) des Aminodiesters 4e.

Eingegangen am 29. Juni,  
veränderte Fassung am 24. November 1995 [Z 8145]

**Stichworte:** Aminosäuren · Asymmetrische Synthesen · Borverbindungen · Chiralität · Enolate

- [1] H. Heimgartner, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 238, zit. Lit.
- [2] a) R. M. Williams, *Synthesis of Optically Active  $\alpha$ -Amino Acids*, Pergamon Press, Oxford, **1989**, zit. Lit.; b) T. M. Zydowski, E. de Lara, S. G. Spanton, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5437; c) M. Ihara, M. Takahashi, N. Taniguchi, K. Yasui, H. Niitsuma, K. Fukumoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1991**, 525; d) G. T. Bourne, D. Crich, J. W. Davies, D. C. Horwell, *ibid.* **1991**, 1693; e) E. C. Roos, M. C. López, M. A. Brook, H. Hiemstra, W. N. Speckamp, B. Kaptein, J. Kamphuis, H. E. Schoemaker, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3259; f) M. J. O'Donnell, S. Wu, *Tetrahedron Asymmetry* **1994**, *3*, 591; g) S.-W. Moon, Y. Ohfune, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7405; h) T. Kawabata, T. Wirth, K. Yahiro, H. Suzuki, K. Fuji, *ibid.* **1994**, *116*, 10809; i) C. Catiuila, M. D. Diaz de Villegas, J. A. Gálvez, *Synlett* **1994**, 302; j) D. B. Berkowitz, M. K. Smith, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1233.
- [3] a) E. Vedejs, S. C. Fields, M. R. Schrimpf, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11612; b) E. Vedejs, R. W. Chapman, S. C. Fields, S. Lin, M. R. Schrimpf, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3020; c) E. Vedejs, S. C. Fields, S. Lin, M. R. Schrimpf, *ibid.* **1995**, *60*, 3028.
- [4] Dieses Konzept wurde von Seebach et al. eingeführt, siehe: D. Seebach, R. Imwinkelried, T. Weber, in *Modern Synthetic Methods*, Vol. 4 (Hrsg.: R. Scheffold) Springer, Berlin, **1986**, S. 125, zit. Lit.
- [5] Darstellung und Verwendung von Boran- $\alpha$ -Aminoester-Addukten: a) E. F. Rothgery, L. F. Hohnstedt, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 181; b) M. F. Grundon,

D. G. McCleery, J. W. Wilson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1981**, 231; c) V. Ferey, T. Le Gall, C. Mioskowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 487.

- [6] Beispiele für die Alkylierung von cyclischen  $\alpha$ -Aminosäurederivaten mit einer Bor-Stickstoff-Bindung: a) N. E. Miller, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1459; b) T. Mancilla, S. L. Galvez, *Main Group Met. Chem.* **1992**, *15*, 9; c) Lit. [3].
- [7] Neuere Beispiele für die Bildung von Boranaddukten von optisch aktiven Aminen siehe: a) H. Tlaxhuet, F. Santiesteban, E. García-Báez, R. Contreras, *Tetrahedron Asymmetry* **1994**, *5*, 1579; b) R. Contreras, F. Santiesteban, M. A. Paz-Sandoval, B. Wrackmeyer, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3829; c) H.-S. Dang, V. Diart, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1994**, 1033.
- [8] Die optische Reinheit von 1 wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in Gegenwart von  $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$  bestimmt.

[9] Kristallstrukturdaten von 2:  $\text{BC}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}$ ,  $M = 221.11$ , orthorhombisch,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 6.365(3)$ ,  $b = 7.985(1)$ ,  $c = 25.421(5)$  Å,  $V = 1292.0(7)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.137 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo}_K) = 0.70926$  Å,  $\mu = 0.70 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 480$ ,  $T = 294$  K, letzter R-Wert = 0.032 für 1092 Beobachtungen. Der Kristall ( $0.25 \times 0.25 \times 0.45$  mm) wurde auf einem automatischen Diffraktometer CAD4 ENRAF-NONIUS mit monochromatischer  $\text{Mo}_K\text{-Strahlung}$  (Graphit-Monochromator) untersucht. Die Zelldaten wurden durch einen Satz von 25 Reflexen bei hohen Beugungswinkel erhalten. Die Datensammlung ( $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ,  $\omega/2\theta\text{-Scan} = 1$ ,  $t_{\text{max}} = 60$  s,  $hkl$ -Bereich:  $h$  0,  $k$  0,  $l$  0, 30, Intensitätskontrollen ohne nennenswerten Intensitätsabfall (0.4%) liefern 1380 Reflexe, von denen 1092 mit  $I > 3\sigma$  ( $I$ ) zur Verbesserung benutzt wurden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge, CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [10] J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates, and Resolutions*, Wiley, New York, **1981**, Kap. 6.
- [11] B. Gyori, J. Emri, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 238, 159.
- [12] Eine Probe des enantiomeren reinen 2 [ $\alpha]_D^{20} = -75.2$  (c = 1.9 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) wurde aus (S)-N-Benzyl-N-methylanilin [13] in zwei Stufen (MeOH,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann  $\text{BH}_3\text{-SM}_2$ , Hexan) hergestellt. Die Alkylierung von 2 mit Benzylbromid lieferte in 73 % Ausbeute 4a.  $[\alpha]_D^{24} = +37.1$  (c = 1.7 in Methanol), 82 % ee.
- [13] P. Quitt, J. Hellerbach, K. Vogler, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 327.
- [14] E. J. Corey, R. J. McCaully, H. S. Sachdev, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2476.
- [15] Die Beobachtung stand am Beginn der Komplexierungsexperimente, die zur selektiven Darstellung des Diastereomers 2 aus dem Aminoester 1 in Hexan führten.
- [16] M. Chérest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2199. Vgl. auch: N. T. Anh, *Top. Curr. Chem.* **1980**, *88*, 145; P. Caramella, N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2438.
- [17] a) J.-C. Fiaud, H.-B. Kagan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 2742; b) M. Periasamy, J. V. Bhaskar Kanth, C. Kishan Reddy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1995**, 427; c) M. Nishizawa, R. Noyori in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 8 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 170, zit. Lit.
- [18] C. Narayana, M. Periasamy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1857.

## Beobachtung eines intramolekularen basenkatalysierten Protonentransfers in 1,3-Bis(4-fluorophenyl)triazen\*\*

Ferdinand Männle und Hans-Heinrich Limbach\*

Protonenübertragungen sind Elementarschritte bei vielen säure- und basenkatalysierten organisch-chemischen und biochemischen Reaktionen<sup>[1 – 6]</sup>. Diese sind jedoch oft komplexer Natur. Deshalb sind einfache Reaktionsmodelle von Interesse, bei denen die Protonenbewegung experimentell, z.B. mit Hilfe der NMR-Spektroskopie oder anderen Methoden der schnellen Kinetik verfolgt werden kann. Modellsysteme sind auch für die theoretische Behandlung von Protonenübertragungen wichtig<sup>[7 – 10]</sup>. Während eine Reihe von Modellsystemen für Doppel-

[\*] Prof. Dr. H.-H. Limbach, Dipl.-Chem. Dr. F. Männle  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
Takustraße 3, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/8385310  
E-mail: limbach@chemie.fu-berlin.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

protonenübertragungen in oder zwischen neutralen Molekülen vorgeschlagen und untersucht wurden<sup>[11-13]</sup>, gibt es bisher nur wenige Modellsysteme mit entarteten Einfachprotonenübertragungen, die an einen Ladungstransfer und daher an die Lösungsmittelumorientierung gekoppelt sind. Vor kurzem wurde ein intramolekularer Protonentransfer im konjugierten Porphyrin-Monoanion beobachtet<sup>[14]</sup>, der durch eine hohe Energiebarriere ausgezeichnet ist. Eine sehr kleine Barriere wurde dagegen im Fall von über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften Komplexen aus Essigsäure und Pyridin in aprotischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen gefunden<sup>[15]</sup>. In dieser Zuschrift schlagen wir ein Reaktionssystem vor, das zwischen diesen Grenzfällen liegt. Es handelt sich um 1,3-Bis(4-fluorophenyl)-[1,3-<sup>15</sup>N<sub>2</sub>]triazen **1** (Abb. 1), das gemeinsam mit einer Base wie

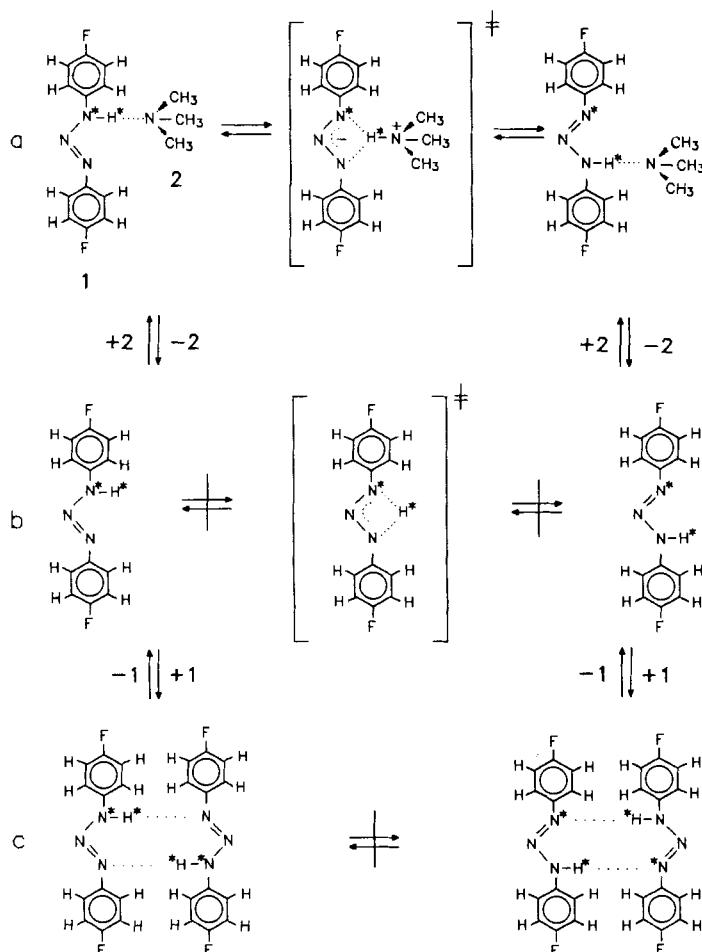


Abb. 1. Protonenübertragungswege bei 1,3-Bis(4-fluorophenyl)-[1,3-<sup>15</sup>N<sub>2</sub>]triazen **1**: a) die beobachtete, durch Trimethylamin **2** katalysierte intramolekulare Protonenübertragung; b) hypothetische, nicht beobachtete unkatalisierte intramolekulare Protonenübertragung in **1**; c) nicht beobachtete intermolekulare Doppelprotonenübertragung in hypothetischen cyclischen Dimeren.

Trimethylamin **2** in einem aprotischen Lösungsmittel gelöst ist. Wie die nachstehend beschriebenen <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen ergaben, zeigt **1** nur in Anwesenheit von **2** einen schnellen intramolekularen Protonentransfer. Die Base wirkt daher, wie in Abbildung 1a gezeigt, als katalytischer Überträger des Protons von der einen Stickstoffumgebung von **1** zur anderen.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von versiegelten Proben von **1** in deuteriertem Ethylmethylether zeigen keine Anzeichen einer Protonenbeweglichkeit. Die Proben wurden mit Vakuumtechniken

hergestellt, um Wasser und andere saure oder basische Verunreinigungen auszuschließen. Ein Ausschnitt aus dem bei Raumtemperatur aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer solchen Probe ist in Abbildung 2a gezeigt. Das Signal des mobilen Protons von **1** ist durch skalare Kopplung mit einem einzelnen <sup>15</sup>N-Kern von **1** zu einem Dublett aufgespalten. Die Kopplungskonstante <sup>1</sup>J<sub>N,H</sub> beträgt 93.5 Hz. Dies bedeutet, daß das Proton an einem einzelnen Stickstoffatom lokalisiert ist. Mögliche intramolekulare Protonensprünge (Abb. 1b), eine intermolekulare Doppelprotonenübertragung in einem hypothetischen cyclischen Dimer (Abb. 1c) und ein intermolekularer Protonenaustausch, der durch Verunreinigungen katalysiert wird<sup>[16-19]</sup> sind bezüglich der NMR-Zeitskala langsam. Dies trifft auch zu, wenn eine

geringe Menge Trimethylamin **2** zugegeben und das Spektrum bei 137 K aufgenommen wird (Abb. 2c). Aufgrund der verstärkten Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen verschiebt sich das Signal zu tiefem Feld. Wird die Temperatur jedoch auf 248 K erhöht, spaltet das Signal des mobilen Protons von **1** durch Kopplung mit beiden <sup>15</sup>N-Kernen von **1** zu einem Triplet auf. Die Kopplungskonstante <sup>1</sup>J<sub>N,H</sub> beträgt 47 Hz. In Abwesenheit von **2** tritt dieser Dublett-Triplet-Übergang nicht auf. Die Beobachtung des Triplets beweist, daß eine schnelle intramolekulare Protonenübertragung gemäß Abbildung 1a vorliegt, die durch **2** ermöglicht wird. Ein intermolekularer Protonenaustausch würde zu einem Dublett-Singulett-Übergang führen<sup>[13]</sup>. Da nur ein einziges Signal für das mobile Proton von **1** beobachtet wurde, verläuft der Austausch zwischen dem solvatisierten monomeren **1** und dem 1:1-Komplex mit **2** schnell bezüglich der NMR-Zeitskala. Dasselbe Proton springt daher bei 248 K sehr oft zwischen den beiden Stickstoffumgebungen von **1** hin und her, während die katalysierenden Basenmoleküle **2** bei jedem Sprung wechseln.

Im Laufe der Protonenübertragung muß das Proton vorübergehend von **1** nach **2** transferiert werden, wobei sich ein Kontaktionenpaar bildet. Dessen Eigenschaften sind so, daß die Rückübertragung zum ursprünglichen oder zum benachbarten Stickstoffatom schneller verläuft als die Dissoziation des Kontaktionenpaares, die zu einem intermolekularen Protonenaustausch führen würde. Dieser Befund ist plausibel, da die Freie Energie der Dissoziation des Ionenpaares in einem Lösungsmittel mit geringer Dielektrizitätskonstante aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung sehr groß ist. Dagegen ist die Freie Dissoziationsenergie des molekularen 1:1-Komplexes aus **1** und **2** minimal. Hieraus resultiert der oben erwähnte, schnelle Wasserstoffbrücken austausch.

Die unkatalisierte intramolekulare Protonenübertragung in **1** verläuft sehr langsam, da keine intramolekulare Wasserstoffbrücke im Molekül vorhanden ist. Weiterhin bildet **1** keine cyclischen Dimere, in denen, wie im Fall der verwandten Diarylaminen<sup>[13]</sup>, ein Doppelprotonentransfer nach Abbildung 1c statt-

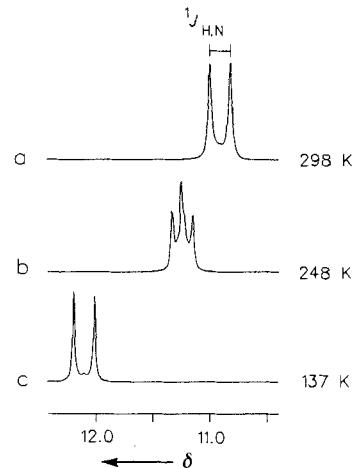


Abb. 2. a) 500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Signal des mobilen Protons einer 0.1 M Lösung von **1** in  $[D_8]$ Ethylmethylether bei 298 K. b) und c) Vergleichssignale einer gleich konzentrierten Lösung von **1** bei 248 K bzw. 137 K, aber nach Zusatz von 0.02 M **2**.

finden könnte. Dieser Befund lässt sich mit der Planarität von 1 erklären. Die Annäherung zweier Triazen-Moleküle, die zur Bildung starker Wasserstoffbrückenbindungen erforderlich ist, wird durch die intermolekulare sterische Abstoßung der Phenylprotonen verhindert.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich der Schluß ziehen, daß in einem aprotischen, aber nicht unbedingt apolaren Lösungsmittel Basen wie Trimethylamin mobile Protonen von Säuren an einem molekularen Ort aufgreifen und schnell zu einem anderen übertragen können. Dieser intramolekulare Transfer verläuft schneller als die Dissoziation des zwischenzeitlich gebildeten Kontaktionenpaares. Das System Diaryltriazen/Trimethylamin ist daher ein interessantes Modell für weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen von Protonenübertragungsprozessen, die auch zum Verständnis der Mechanismen von enzymkatalysierten Reaktionen beitragen könnten.

Ein eingegangen am 17. November 1995 [Z 8561]

**Stichworte:** Basenkatalyse · NMR-Spektroskopie · Protonentransfer

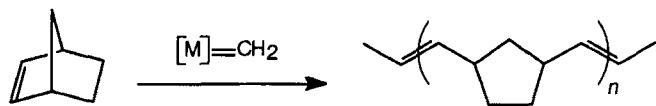
- [1] D. F. Cook, *Enzyme Mechanism from Isotope Effects*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.
- [2] R. D. Gandour, R. L. Schowen, *Transition States of Biochemical Processes*, Plenum Press, New York, 1978.
- [3] R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Chapman and Hall, London, 1973.
- [4] E. F. Caldin, V. Gold, *Proton Transfer Reactions*, Chapman and Hall, London, 1973.
- [5] M. Eigen, L. de Mayer, *Techniques of Organic Chemistry. Investigation of Rates and Mechanisms*, Vol. 8, Pt. 2 (Hrsg.: E. S. Lewis, A. Weissberger), Wiley, New York, 1961.
- [6] J. G. Belasco, W. J. Albery, J. R. Knowles, *Biochemistry* 1986, 25, 2552.
- [7] J. R. Reimers, T. X. Lü, M. J. Crossley, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2855.
- [8] P. M. Kiefer, V. B. P. Leite, R. M. Whitnell, *Chem. Phys.* 1995, 194, 33.
- [9] A. Staub, D. Borgis, J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* 1995, 102, 2487.
- [10] a) H.-H. Limbach, *Dynamic NMR Spectroscopy in the Presence of Kinetic Hydrogen/Deuterium Isotope Effects (NMR Basic Princ. Prog.* 1991, 23, 66–167); b) H.-H. Limbach, G. Scherer, L. Meschede, F. Aguilar-Parrilla, B. Wehrle, J. Braun, C. Hoelger, H. Benedict, G. Buntkowsky, W. P. Fehlhammer, J. Elguero, J. A. S. Smith, B. Chaudret in *Ultrafast Reaction Dynamics and Solvent Effects* (Hrsg.: Y. Gauduel, P. J. Rossky), American Institute of Physics, Woodbury, NY, 1994, S. 225.
- [11] M. Schlabach, H. Rumpel, H.-H. Limbach, *Angew. Chem.* 1989, 101, 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 76; H. Rumpel, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 5429; M. Schlabach, G. Scherer, H.-H. Limbach, *ibid.* 1991, 113, 3550. F. Aguilar-Parrilla, G. Scherer, H.-H. Limbach, M. C. Foces-Foces, F. H. Cano, J. A. S. Smith, C. Toiron, J. Elguero, *ibid.* 1992, 114, 9657; M. Schlabach, H.-H. Limbach, E. Bunnenberg, A. Shu, B. R. Tolf, C. Djerassi, *ibid.* 1993, 115, 4554; C. G. Hoelger, B. Wehrle, H. Benedict, H.-H. Limbach, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 843; J. Braun, M. Schlabach, B. Wehrle, M. Köcher, E. Vogel, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 6593; G. Scherer, H.-H. Limbach, *ibid.* 1994, 116, 1230; C. G. Hoelger, H.-H. Limbach, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 11803; G. Scherer, H.-H. Limbach, *Croat. Chem. Acta* 1994, 67, 431.
- [12] P. Ahlberg, K. Janné, S. Löfås, F. Nettelblad, L. Swahn, *J. Phys. Org. Chem.* 1989, 2, 4290.
- [13] a) H.-H. Limbach, L. Meschede, G. Scherer, *Z. Naturforsch.* 1989, 44a, 459; b) L. Meschede, D. Geritzen, H.-H. Limbach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1988, 92, 469; c) L. Meschede, H.-H. Limbach, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 10267.
- [14] J. Braun, C. Hasenfratz, R. Schwesinger, H.-H. Limbach, *Angew. Chem.* 1994, 106, 2302; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2215.
- [15] N. S. Golubev, S. Smirnov, V. A. Gindin, G. S. Denisov, H. Benedict, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 12055.
- [16] D. N. Kravtsov, A. N. Nesmeyanov, L. A. Fedorov, E. I. Fedin, A. S. Peregudov, E. V. Borisov, P. O. Okulevich, S. A. Postovoi, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* 1978, 242, 347.
- [17] A. N. Nesmeyanov, E. V. Borisov, D. N. Kravtsov, A. S. Peregudov, E. I. Fedin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* 1981, 30, 110.
- [18] F. J. Weigert, W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.* 1976, 41, 4006.
- [19] L. Lunazzi, G. J. Panciera, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1980, 52.

## Synthese hochsubstituierter Cyclopentan- und Tetrahydrofuranderivate durch gekreuzte Olefinmetathese\*\*

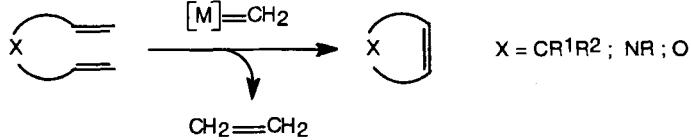
Matthias F. Schneider und Siegfried Blechert\*

Die Olefinmetathese ist eine seit längerem bekannte Reaktion, bei der metallkatalysiert die Alkylidengruppen zweier Olefine ausgetauscht werden<sup>[1]</sup>. Diese synthetisch hochinteressante Methode wurde in der Vergangenheit häufig zur ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP) eingesetzt<sup>[2]</sup>. In neuerer Zeit wurde vielfach über ringschließende Metathese (RCM) zur Synthese von Carbo- und Heterocyclen berichtet<sup>[3]</sup> (Schema 1). Der Mechanismus derartiger C-C-Verknüpfungen verläuft über

ROMP :



RCM:



Schema 1. Ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) und ringschließende Metathese (RCM) mit Metallkomplexkatalysatoren. [M] = Metallkomplexfragment.

[2+2]-Cycloadditionen und -reversionen von Metall-Alkylidengruppen<sup>[4]</sup>. Durch neue Katalysatoren<sup>[5]</sup>, die offenbar viele funktionelle Gruppen tolerieren, erlangt die Olefinmetathese zunehmende Bedeutung.

Gemischte Olefinmetathesen, bei denen zwei unterschiedliche Olefine in einer bimolekularen Reaktion zur C-C-Verknüpfung eingesetzt werden, erschienen uns besonders reizvoll. Wir wollten dabei eine Ringöffnung mit dem Abfang durch eine zweite Alkenenkomponente kombinieren, um zu monomeren Produkten zu gelangen. Eine gekreuzte Metathese gelang kürzlich durch Reaktion von Cyclobutenderivaten mit monosubstituierten Alkenen<sup>[6]</sup>. Umsetzungen mit symmetrischen Alkenen führten ausschließlich zu Polymeren. Wir berichten hier über andere erfolgreiche gekreuzte ringöffnende Metathesen (ROM) funktionalisierter Bicyclen mit symmetrischen Olefinen<sup>[7]</sup> (Schema 2).

Als Triebkraft für die Ringöffnung nutzten wir zunächst die Ringspannung von Norbornenderivaten. Zur Vermeidung der Polymerisation arbeiteten wir in verdünnter Lösung (max. 0.1 molar) und mit einem zehnfachen Überschuß an *trans*-3-Hepten **6a**. Als Katalysator verwendeten wir den Rutheniumkomplex **7a**<sup>[8]</sup>. Der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch verfolgt. Die Resultate sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Ausbeuten sind außer bei **11** hoch. Wegen der relativ hohen Flüchtigkeit von **8a**, **9** und **10** erfolgte die Bestimmung

[\*] Prof. Dr. S. Blechert, Dipl.-Chem. M. F. Schneider  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/31423619  
E-mail: sibl@wap0105.chem.tu-berlin.de

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