

## Selektive ringöffnende Olefinmetathese mit funktionalsierten monosubstituierten Olefinen\*\*

Matthias F. Schneider, Norbert Lucas, Janna Velder und Siegfried Blechert\*

Die Olefinmetathese erlangt in letzter Zeit zunehmende Bedeutung.<sup>[1]</sup> Neue Katalysatoren wie der Grubbsche Rutheniumkatalysator<sup>[2]</sup>  $[\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ru}=\text{CHPh}]$  (= [Ru]; mit Cy = Cyclohexyl) und der Schrocksche Molybdänkatalysator<sup>[3]</sup>  $[\text{PhMe}_2\text{CCH}=\text{Mo}=\text{N}(2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2]$  (= [Mo]) haben dieser C,C-Verknüpfungsmethode wesentliche Impulse verliehen. Über Ringschlußmetathesen, selbst zu relativ gespannten Ringen oder zu Makrocyclen, wurde vielfach berichtet.<sup>[4]</sup> Selektiv verlaufende gekreuzte Olefinmetathesen in Gegenwart funktioneller Gruppen sind hingegen weit weniger bekannt: Hohe Selektivitäten wurden bisher lediglich bei Styrol,<sup>[5]</sup> Acrylnitril<sup>[6]</sup> und Allylsilanen<sup>[7]</sup> mit dem relativ aufwendig herstellbaren, teuren und sehr luftempfindlichen Molybdänkatalysator erreicht und hauptsächlich auf elektronische Effekte zurückgeführt. Eines der beiden Olefine wurde stets im zweifachen Überschuß eingesetzt.

Wir haben kürzlich über eine Kombination von ringöffnender Metathese und selektiver Kreuzkupplung berichtet.<sup>[8]</sup> Dabei wurden gespannte Norbornene mit einem symmetrischen disubstituierten Olefin umgesetzt, das in großem Überschuß vorlag, und so die Selbstmetathese der Norbornene unterdrückt. Überraschenderweise findet die Selbstmetathese bei monosubstituierten Olefinen kaum statt, und es können hohe Selektivitäten und Ausbeuten selbst bei einem 1:1-Verhältnis der beiden Olefine erreicht werden. Selektive Kreuzkupplungen mit dem gut zugänglichen und relativ stabilen Rutheniumkatalysator wurden unseres Wissens bisher nicht beschrieben. Setzt man beispielsweise das für Polymerisationen gut geeignete<sup>[9]</sup> Dicyclopentadien **1** (1 g in 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) mit einem Äquivalent Allyltrimethylsilan **10a** und nur 0.07 Mol-% [Ru] um, so erhält man innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur ein 3:1-Gemisch der beiden regiosomeren Öffnungsprodukte **2a** und **2a'** in 94% Ausbeute (Tabelle 1). Dieses ist unseres Wissens die

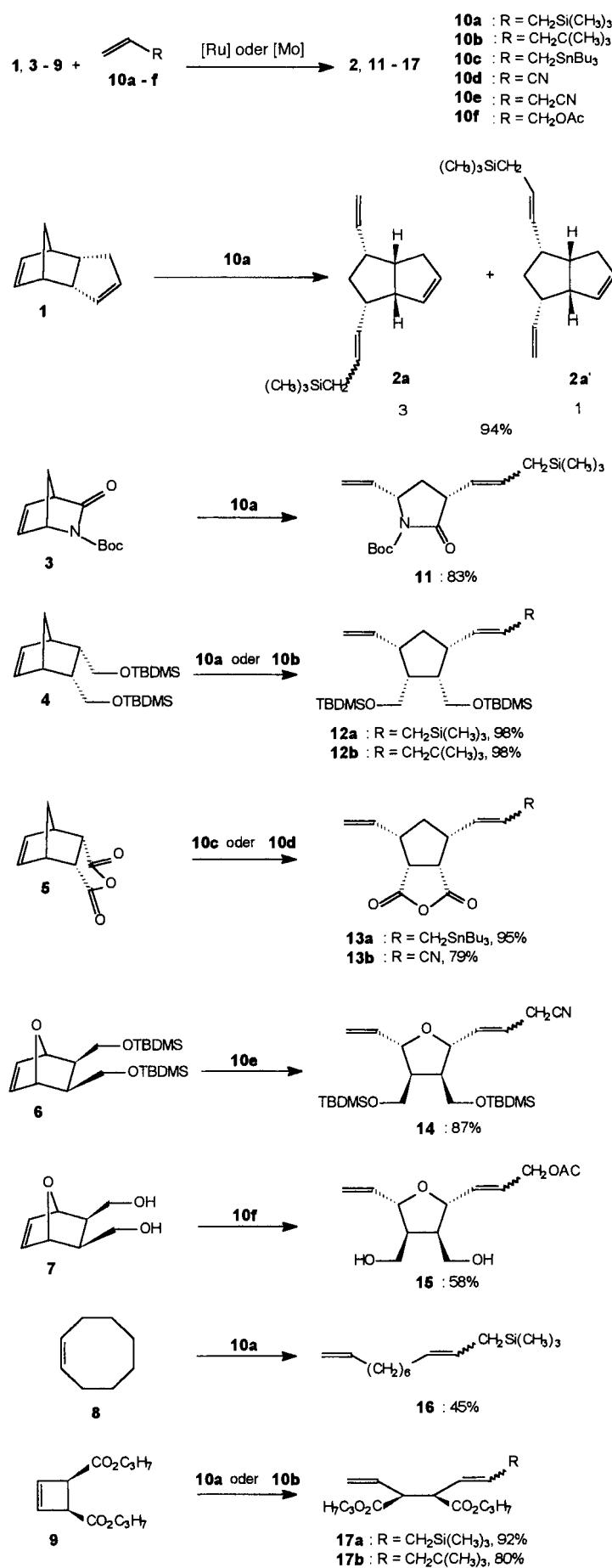
Tabelle 1. Ergebnisse der ringöffnenden Metathese gespannter Olefine mit monosubstituierten Alkenen (Boc = *tert*-Butyloxycarbonyl, TBDS = *tert*-Butyldimethylsilyl).

Edukt	Produkt	Äquivalente <b>10</b>	Katalysator (Mol-%); Reaktionszeit [h]	<i>E</i> : <i>Z</i>
1	<b>2a</b> : <b>2a'</b> (3:1)	1.0 <b>10a</b>	[Ru] (0.07); 0.25	5:1 ( <b>2a</b> )
3	<b>11</b>	1.0 <b>10a</b>	[Ru] (5); 3.5	2:1
4	<b>12a</b>	1.2 <b>10a</b>	[Ru] (5); 1.5	1:5
4	<b>12b</b>	1.2 <b>10b</b>	[Ru] (5); 1.5	1:5
5	<b>13a</b>	1.5 <b>10c</b>	[Mo] (7); 3	2:1
5	<b>13b</b> [a]	1.5 <b>10d</b>	[Mo] (5); 3	1:6
6	<b>14</b>	1.2 <b>10e</b>	[Ru] (5); 1	1:3
7	<b>15</b>	1.5 <b>10f</b>	[Ru] (7); 16	1:2
8	<b>16</b> [b,c]	1.5 <b>10a</b>	[Ru] (2); 2	1:1
9	<b>17a</b> [b]	1.5 <b>10a</b>	[Ru] (5); 20	1:1.5
9	<b>17b</b> [b]	5 <b>10b</b>	[Ru] (5); 20	1:1.5

[a] Die Verbindung ist instabil, daher wurde die Ausbeute  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch ermittelt. Die vollständige Charakterisierung erfolgte auf der Stufe des Diesters. [b] Wegen der Flüchtigkeit des Produkts wurde die Ausbeute gaschromatographisch ermittelt (mit Heptadecan als internem Standard). [c] Die Reaktion wurde in Dichlormethan unter Rückfluß durchgeführt.

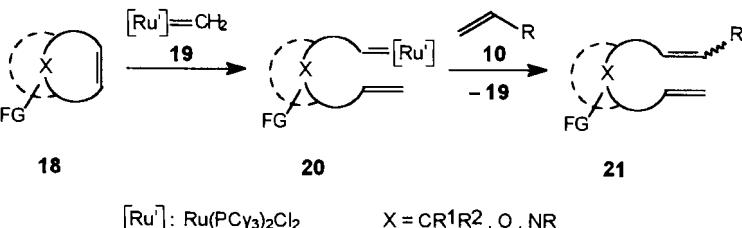
[\*] Prof. Dr. S. Blechert, Dr. M. F. Schneider, Dipl.-Chem. N. Lucas, Dr. J. Velder  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/31423619  
E-mail: sibl@wap0105.chem.tu-berlin.de

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



bisher höchste festgestellte Umsatzzahl des Grubbschen Rutheniumkatalysators. Bemerkenswert bei dieser atomökonomischen Synthese<sup>[10]</sup> ist die Regioselektivität bei der Ringöffnung. Nach dem Chauvin-Mechanismus<sup>[11]</sup> wird durch Cycloaddition eines Metallcarbenkomplexes an ein Olefin ein Metallacyclobutan gebildet, dessen Cycloreversion zur Ringöffnung führt (Schema 1). Die Regioselektivität ist somit vermutlich auf steri-

risch anspruchsvolle Olefine sind jedoch problematisch: Kupplungsversuche mit Vinylsilanen lieferten lediglich Ausbeuten unter 10%. Erste Versuche mit 1,1-disubstituierten Olefinen wie 4-Benzylxylo-2-methyl-1-butene waren nicht erfolgreich. Die Ringöffnungen sind nicht nur auf Norbornene beschränkt: Kürzlich konnten wir auch 3,3,0-Bicyclooctene vom Typ **2** in Cyclopentane überführen.



Schema 1. Postulierter Mechanismus der selektiven gekreuzten ringöffnenden Metathese (FG = funktionelle Gruppe, Cy = Cyclohexyl).

sche Effekte bei der Cycloaddition zurückzuführen. Das Hauptisomer **2a** liegt als *E/Z*-Gemisch (5:1) vor; im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2a'** treten nur Signale der *E*-Verbindung auf. Die *E/Z*-Selektivitäten, die stark variieren (*E/Z* = 5:1 bis 1:6), sind zur Zeit nicht ohne weiteres vorauszusagen. Falls die Cycloreversion konzertiert abläuft, ergibt sich die Stereochemie des Olefins aus der relativen Konfiguration am Metallacyclobutan und sollte ebenfalls durch die Cycloaddition festgelegt werden. Dirigierende Effekte werden derzeit untersucht.

Um zu prüfen, inwieweit diese Ringöffnungen allgemein anwendbar sind, haben wir monosubstituierte Olefine mit gespannten Ringen für Kreuzkupplungen verwendet (Tabelle 1). Da regioselektive Ringöffnungen prinzipiell möglich sind (siehe **2a, a'**), wurde das *N*-Boc-acylierte Lactam **3** mit einem Äquivalent des Allyltrimethylsilsans **10a** umgesetzt. Dieser neuartige Weg zu einem 3,5-disubstituierten Pyrrolidinon liefert nur ein Regioisomer (**11**) in brauchbarer Ausbeute. Auch hier favorisieren wir eine sterische Kontrolle, komplexierende Effekte lassen sich allerdings nicht völlig ausschließen. Ein Beispiel für dirigierende Substituenteneffekte bezüglich der *E/Z*-Verhältnisse der Produkte ist die Reaktion mit **4**. Das Disilylderivat liefert hauptsächlich das *Z*-Isomer, während das entsprechende Diol bevorzugt zum *E*-Isomer führt. Die hohe Selektivität und die ausgezeichnete Ausbeute dieser Kreuzkupplung ist nicht, wie in anderen Fällen angenommen,<sup>[7]</sup> an den  $\beta$ -Effekt des Siliciums gekoppelt. Das Dimethylpenten **10b** reagiert ähnlich (siehe **12a, b** in Tabelle 1). Erwartungsgemäß gelingen die Ringöffnungen auch mit anderen monosubstituierten Olefinen. Da Allylstannane vielseitige Möglichkeiten für Folgereaktionen bieten sollten und derartige Metatheseprodukte bisher nicht beschrieben wurden, haben wir auch Umsetzungen mit **10c** untersucht. Olefinmetathesen mit Allylstannanen gelingen nicht mit dem Rutheniumkatalysator, hingegen glatt mit dem Molybdänkatalysator. Das Acrylnitril **10d** verhält sich analog. Das Allylcyanid **10e** hingegen lässt sich unproblematisch mit dem Rutheniumkatalysator umsetzen. Beachtenswert ist die Ringöffnung des Diols **7** mit dem Allylacetat **10f**. Diese Reaktion ist nur mit dem Rutheniumkatalysator möglich, da nur dieser freie Alkohole und Allylacetate toleriert. Allerdings ist die erforderliche Katalysatormenge deutlich größer. Die Katalysatormengen scheinen von der Art der funktionellen Gruppen und der Größe des Ansatzes abhängig zu sein. Da bei diesen Umsetzungen Olefine mit verschiedenen funktionellen Gruppen eingesetzt wurden, scheint die Methode vielfältig einsetzbar zu sein. Ste-

Gekreuzte Olefinmetathesen mit monocyclischen Olefinen könnten einen reizvollen Weg zu unsymmetrischen acyclischen Diolefinen eröffnen. Da als Reaktionstriebkraft eine Ringspannung nötig ist, sollten Cyclobutene und -octene geeignet sein, wie durch die ersten Beispiele **8** und **9** bestätigt wurde. Bei der Umsetzung des Cyclooctens **8** mit 1.5 Äquivalenten des Allyltrimethylsilsans **10a** werden allerdings auch Oligomere gebildet, während die analoge Öffnung von **9** in sehr guter Ausbeute erfolgt. Wir führen dieses Reaktionsverhalten auf die überwiegend sterisch bedingte unterschiedliche Metathesereaktivität der Ringöffnungsprodukte **16** und **17** zurück: Das Produkt **16** kann im Unterschied zu **17** mit dem monosubstituierten Olefin konkurrieren.

Für die Ringöffnungen sind unterschiedliche Mechanismen möglich. Wegen der hohen Selektivität der Kreuzkupplungen (selbst bei äquimolaren Mischungsverhältnissen) favorisieren wir insbesondere bei den bicyclischen Olefinen die in Schema 1 dargestellte Reaktionssequenz. Wir vermuten, daß der durch einen vorgelagerten Prozeß gebildete Methylenkomplex **19**, der eine hohe Metathesereaktivität aufweist,<sup>[12]</sup> wegen geringer sterischer Hinderung bevorzugt an die gespannte Doppelbindung der Cycloolefine **18** addiert wird. Der nach der Ringöffnung gebildete Carbenkomplex **20** reagiert dann aus sterischen Gründen selektiv mit dem monosubstituierten Olefin **10** und beendet unter Rückbildung des katalytisch aktiven Methylenkomplexes **19** die atomökonomische Kreuzkupplung der beiden Komponenten.

## Experimentelles

Alle Metathesen werden unter Argon und (wenn nicht anders angegeben) bei Raumtemperatur durchgeführt. Typische Synthesevorschrift am Beispiel von **11**: 27.3 mg (0.239 mmol) **10a** und 50 mg (0.239 mmol) **3** werden in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt. Dann werden 9.8 mg (11.9  $\mu\text{mol}$ , 5 Mol-%) [Ru] in 3.4 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben. Man läßt 3.5 h bei RT röhren. Nach vollständiger Umsetzung wird das Lösungsmittel unter verminderter Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (mit MeOH desaktiviertes Kieselgel, *tert*-Butylmethyl-ether:Petrolether 1:9). Man erhält 64 mg (0.198 mmol, 83%) **11** als leicht gelbes Öl.

Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch eindeutig charakterisiert. Die Strukturbestimmung erfolgte durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie sowie durch NOE-Experimente. Ausgewählte spektroskopische Daten für **11**: Summenspektrum <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.98–5.85 (33% 1H, m), 5.78 (66% 1H, ddd,  $J$  = 17, 10, 7.5 Hz), 5.69–5.61 (33% 1H, m), 5.57 (66% 1H, dt,  $J$  = 15, 8 Hz), 5.27 (66% 1H, ddt,  $J$  = 15, 7, 1 Hz), 5.32–5.10 (33% 1H + 2H, m), 4.44 (66% 1H, ddd,  $J$  = 15, 7.5, 7.5 Hz), 4.38 (33% 1H, ddd,  $J$  = 15, 7.5, 7.5 Hz), 3.19 (33% 1H, m), 3.11 (66% 1H, ddd,  $J$  = 15, 7.5, 7.5 Hz), 2.48–2.31 (1H, m), 1.80–1.55 (1H, m), 1.51–1.40 (2H, m), 1.47 (9H, s), 0.02 (22% 9H, s), 0.00 (11% 9H, s), –0.02 (66% 9H, s); **E-11**: <sup>13</sup>C-NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 174.7 (C), 149.9 (C), 138.8 (CH), 130.5 (CH), 124.0 (CH), 115.6 (CH<sub>2</sub>), 82.8 (C), 58.7 (CH), 46.1 (CH), 31.9 (CH<sub>2</sub>), 27.9 (CH<sub>3</sub>), 23.0 (CH<sub>2</sub>), –2.1 (CH<sub>3</sub>); **Z-11**: <sup>13</sup>C-NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 173.9 (C), 149.8 (C), 138.5 (CH), 130.8 (CH), 128.5 (CH), 115.9 (CH<sub>2</sub>), 82.4 (C), 58.6 (CH), 46.2 (CH), 32.5 (CH<sub>2</sub>), 27.9 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), –1.8 (CH<sub>3</sub>); IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2957, 1749, 1724, 1299, 1249, 1155, 854  $\text{cm}^{-1}$ ; MS: *m/z* (%) = 267 (22) [ $M^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ], 222 (8), 208 (17), 199 (7), 181 (29), 162 (17), 140 (9), 122 (6), 91 (20), 79 (26), 73 (81), 57 (100), 41 (22), 29 (9); HR-MS ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Si}$  [ $M^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ]: 267.1291; gef.: 267.1291.

Eingegangen am 26. August 1996 [Z 9499]

**Stichworte:** Cyclopentane · Homogene Katalyse · Metathese · Tetrahydrofurane

- [1] a) H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1833; b) U. Koert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1995**, *43*, 809; c) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446.
- [2] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039.
- [3] a) R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. J. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875; b) H. H. Fox, K. B. Yap, J. Robbins, S. Cai, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2287.
- [4] Neue Literatur, siehe z. B.: a) M. A. McKervey, M. Pitarch, *Chem. Commun.* **1996**, 1689; b) S. F. Martin, H.-J. Chen, A. K. Courtney, Y. Liao, M. Pätz, M. N. Ramser, A. S. Wagman, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7251; c) A. Fürstner, K. Langemann, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3942; d) J. D. Winkler, J. E. Stelmach, J. Axten, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4317; e) C. M. Huwe, O. Kiehl, S. Blechert, *Synlett* **1996**, *65*; f) S. Hölder, S. Blechert, *ibid.* **1996**, *505*.
- [5] W. E. Crowe, Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10998.
- [6] W. E. Crowe, D. R. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5162.
- [7] W. E. Crowe, D. R. Goldberg, Z. J. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 2117.
- [8] M. F. Schneider, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 410.
- [9] a) Anonym, Plastics World, Mai **1985**, 22; b) Plastics Technology, April **1985**, 19.
- [10] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259.
- [11] J. L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161.
- [12] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.

hydriden und einer Lewis-Säure die Elektronendichte am Metall herabsetzen würde und dadurch die Diwasserstoffspezies ebenfalls stabilisieren könnte.<sup>[7]</sup> Solche Argumente wurden beispielsweise angeführt, um die in Lewis-Säure-Addukten von Niobocentrihydriden beobachteten Austauschkopplungen zu erklären.<sup>[7, 8]</sup>

Beim Erhitzen spalten die Metallocentrihydride im allgemeinen molekularen Wasserstoff ab.<sup>[9]</sup> Bezeichnenderweise erfolgt diese Reaktion in Gegenwart einer Lewis-Säure  $R_2BH$  unter weitaus mildeeren Bedingungen.<sup>[10]</sup> In dieser Zuschrift präsentieren wir ab-initio-Dichtefunktional-Rechnungen,<sup>[11]</sup> die zeigen, daß die Bildung eines Adduks zwischen einem Trihydridokomplex und einer Lewis-Säure zu einem stabilen Diwasserstoffkomplex führt und zusätzlich die Abspaltung molekularen Wasserstoffs wesentlich erleichtert. Diese Rechnungen wurden am System  $[Cp_2NbH_3] + BH_3$  durchgeführt,<sup>[12–17]</sup> wobei  $BH_3$  als einfaches Modell einer Lewis-Säure ausgewählt wurde. In Abbildung 1 sind die relativen Energien aller stationären Punkte, also aller Punkte mit einem Gradienten von Null, die wir erhalten, schematisch dargestellt. Die zugehörigen Geometrien zeigt Abbildung 2, wobei **1** das Trihydrid  $[Cp_2NbH_3]$  ist.

$BH_3$  kann mit jedem der drei Hydridliganden von  $[Cp_2NbH_3]$  in Wechselwirkung treten, wobei zwei verschiedene Addukte resultieren (**2a** und **2b**). Die geometrische Analyse von **2a** weist auf eine starke Wechselwirkung zwischen  $BH_3$  und dem zentralen Hydridliganden hin. So nimmt der Abstand zwischen dem Nb-Atom und diesem H-Atom um 0.08 Å zu. Darüber hinaus weicht die  $BH_3$ -Einheit deutlich von der Planarität ab und ähnelt be-

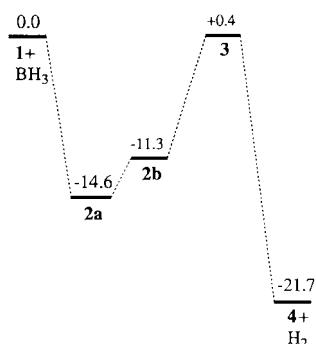


Abb. 1. Energien [ $\text{kcal mol}^{-1}$ ] der gefundenen stationären Punkte. **1**, **2a**, **2b** und **4** entsprechen echten Minima, **3** einem Übergangszustand.

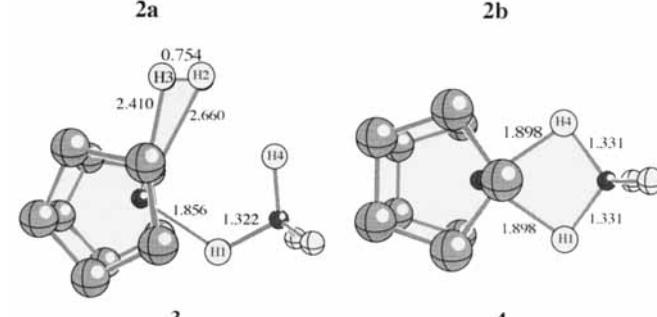
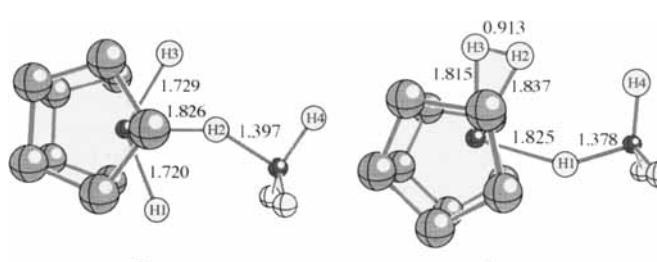


Abb. 2. Geometrien der gefundenen stationären Punkte **1**–**4**. Bindungslängen in Å.

## Lewis-Säuren begünstigen die Umwandlung eines Metallocentrihydrids in einen Diwasserstoffkomplex und die $H_2$ -Freisetzung aus ihm: das System $[Cp_2NbH_3] + BH_3$ \*\*

Santiago Camanyes, Feliu Maseras, Miquel Moreno, Agustí Lledós\*, José M. Lluch\* und Juan Bertrán

Bis 1984 war man der Meinung, daß bei der Koordination von Wasserstoff an ein Übergangsmetall die H-H-Bindung gebrochen wird und zwei Hydridliganden entstehen.<sup>[11]</sup> Inzwischen kennt man daneben auch eine stetig wachsende Zahl von Übergangsmetallkomplexen, in denen molekularer Wasserstoff koordinativ gebunden ist.<sup>[2]</sup> Polyhydridsysteme werden unter diesem Aspekt neu untersucht und eröffnen alternative Zugänge zu derartigen Diwasserstoffkomplexen. Tatsächlich sind diese beiden Strukturtypen eng verwandt.<sup>[3]</sup> So wurde für Metallocentrihydride ein thermisch zugänglicher Diwasserstoffzustand nachgewiesen.<sup>[4]</sup> Dieser Zustand wurde als Erklärung für die abnormen, temperaturabhängigen H-H-NMR-Kopplungskonstanten herangezogen – ein Phänomen, das mit dem quantenmechanischen Austausch innerhalb eines Hydridpaars einhergeht.<sup>[4, 5]</sup> In neueren Studien führte der Ersatz eines Hydrid- durch einen  $\pi$ -Acceptorliganden in Niobocen- und Tantalocentrihydriden zu den ersten stabilen Diwasserstoffkomplexen von Metallen der Gruppe 5.<sup>[6]</sup> Weiterhin wurde diskutiert, daß die Bildung eines Adduks zwischen diesen Metallocentri-

[\*] Prof. Dr. A. Lledós, Prof. Dr. J. M. Lluch, Dipl.-Chem. S. Camanyes, Dr. M. Moreno, Prof. Dr. J. Bertrán, Unitat de Química Física, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra, Barcelona (Spanien). Telefax: Int. +3/581-29 20

Dr. F. Maseras, Laboratoire de Structure et Dynamique des Systèmes Moléculaires et Solides, U.M.R. 5636, Université de Montpellier II, F-34095 Montpellier Cedex 5 (Frankreich)

[\*\*] Wir danken der spanischen Dirección General de Enseñanza Superior (DGES) für finanzielle Unterstützung (Projektnr. PB95-0637 und PB95-0639).