

passend für Wechselwirkungen mit dem Borabenzenol- π -Elektronensystem ausgerichtet. Einzelheiten dieser Röntgenstrukturuntersuchung werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

- [25] Eine Suche in der Cambridge Structural Database ergab, daß nur zwei weitere Komplexe aus einem Aldehyd und einer Bor-Lewis-Säure röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurden; jeder ist ein BF_3 -Addukt: a) Benzaldehyd: M. T. Reetz, M. Hullmann, W. Massa, S. Berger, P. Rademacher, P. Heymanns, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2405–2408; b) 2-Methylacrolein: E. J. Corey, T.-P. Loh, S. Sarshar, M. Azimioara, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6945–6948.
- [26] a) Methylcrotonat: Lit. [7a]; b) 1,1,3,3-Tetramethylharnstoff: S. Neyses, P. Paetzold, U. Englert, *Struct. Chem.* **1994**, *5*, 51.
- [27] Röntgenstrukturuntersuchung von freiem 3-Aminoacrolein: a) S. Kulpe, B. Schulz, *Krist. Tech.* **1979**, *14*, 159; b) C. Bai, Z. Yu, H. Fu, Y. Tang, *Jiegou Huaxue* **1984**, *3*, 65 (Cambridge Structural Database CIH201).
- [28] Die Spektren wurden durch kombinierte NOE- und HMQC-Experimente ausgewertet. Vergleiche hierzu: A. Bax, S. Subramanian, *J. Magn. Reson.* **1986**, *67*, 565–569.
- [29] In Komplexen mit Lewis-Säuren können lokale Anisotropieeffekte die chemischen Verschiebungen des Carbonyl- und des α -Kohlenstoffatoms beeinflussen sowie die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffatome, die an diese Kohlenstoffatome gebunden sind. Vergleiche hierzu: R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 801–808.
- [30] Unsere ersten Versuche, die Rotationsbarriere um die B-O-Bindung NMR-spektroskopisch zu bestimmen, waren nicht erfolgreich.
- [31] Theoretische Studien über Komplexe zwischen Borabenzenol und Aldehyd werden gerade angefertigt (Prof. M. DiMare, University of California, Santa Barbara, unveröffentlichte Ergebnisse).

Weitere Überraschungen mit Fischer-Carbenkomplexen: formale [3+2]-Cycloadditionen mit und ohne vorgeschalteter Carbenligandmetathese**

Matthias Hoffmann, Matthias Buchert und Hans-Ulrich Reißig*

Professor Roland Mayer zum 70. Geburtstag gewidmet

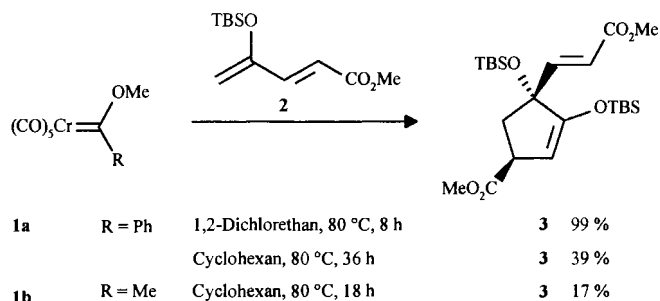
Fischer-Carbenkomplexe haben ihren Platz als außerordentlich interessante und nützliche Synthesebausteine gefunden.^[1] Häufig wurden dabei aus ihren zunächst überraschenden Reaktionen mit ungesättigten Substraten (wie Alkinen, Nitrilen, Isonitrilen, Alkenen und Iminen) gut ausgearbeitete, breit anwendbare Verfahren. Die thermischen Umsetzungen von Carbenchromkomplexen **1** mit Dienen liefern meist mit hoher Regio- und Periselectivität die erwarteten Cyclopropanderivate,^[2] wobei sich Umlagerungen zu Cycloheptadienen anschließen können, wenn α,β -ungesättigte Carbenkomplexe wie **1c** oder **1d** eingesetzt werden.^[3] Wir fanden jetzt, daß mit Dienen wie **2** und **4** eine unerwartete Reaktionssequenz durchlaufen wird: Nach einer Carbenmetathese schließt sich eine formale [3+2]-Cycloaddition der neu generierten Carbenliganden an die Diene zu hochfunktionalisierten Alkenylsiloxycyclopentenderivaten wie **3** und **5** an.

[*] Prof. Dr. H.-U. Reißig, Dr. M. Hoffmann
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Mommensenstraße 13, D-01062 Dresden
Telefax: Int. +351/463-7030
E-mail: reissig@coch01.chem.tu-dresden.de

Dr. M. Buchert
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-64287 Darmstadt

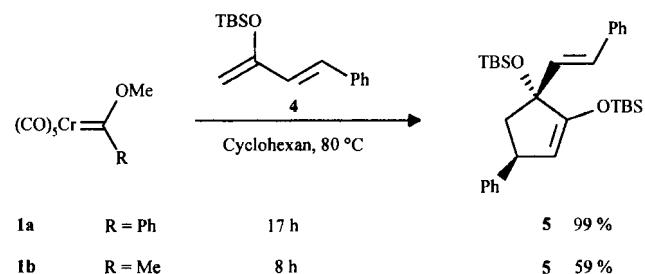
[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. S. Braun und Herrn K.-O. Runzheimer (Technische Hochschule Darmstadt) danken wir für die Unterstützung bei den NMR-spektroskopischen Messungen. M. B. dankt dem Land Hessen für ein Promotionsstipendium.

Wird der Carbenchromkomplex **1a** mit drei Äquivalenten 4-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-2,4-pentadiencarbonsäuremethylester **2**,^[4] in 1,2-Dichlorethan oder Cyclohexan erhitzt, so erhält man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung das Cyclopentenderivat **3** (Diastereoselektivität > 95:5) in fast quantitativer Ausbeute (bezogen auf **1a**). Dieses Produkt entsteht auch, wenn der (weniger reaktive) methylsubstituierte Carbenkomplex **1b** mit **2** umgesetzt wird (Ausbeute 17%, ein Diastereomer zu > 90%). Im Versuch mit **1a** läßt sich ^1H -NMR-spektroskopisch als zweites Produkt 1-Methoxy-1-phenylethen **8** nachweisen.



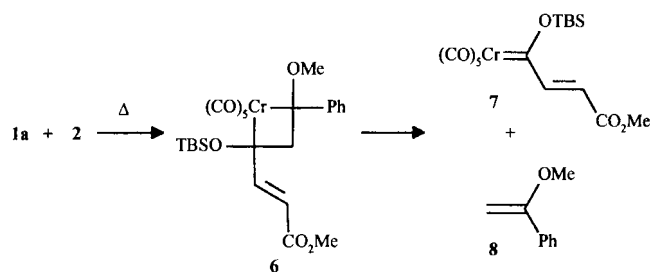
TBS = *t*BuMe₂Si

Mit dem phenylsubstituierten Siloxybutadien **4** und den Carbenkomplexen **1a** und **1b** werden ganz ähnliche Ergebnisse erhalten. Beide Komplexe ergeben mit **4** im Überschuß das entsprechende Siloxycyclopenten **5** als diastereomerenreines



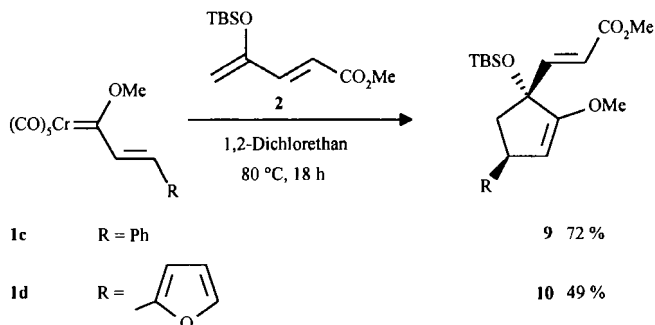
Produkt, wobei **1a** wieder bessere Ausbeuten liefert als **1b**. Die Konstitution und relative Konfiguration der unerwarteten Produkte **3** und **5**, in die der ursprüngliche Carbenligand C(OMe)R nicht eingebaut wurde, ließ sich mit 1D- und 2D-INADEQUATE-NMR-Spektren, die die Konnektivität der Atome festlegen, sowie durch 2D-NOESY-NMR-Spektren bestimmen.^[5]

Diese Resultate sind zu erklären, wenn der Bildung von **3** und **5** eine Carbenligandmetathese^[6] vorgeschaltet wird, bei der aus den Komplexen **1a** oder **1b** ein neuer α,β -ungesättigter Carbenkomplex gebildet wird. Aus **1a** und **2** entstünde dann – über das Chromacyclobutan **6** – der vermutlich hochreaktive Donor-Acceptor-substituierte Carbenkomplex **7** sowie der Enoether **8**,



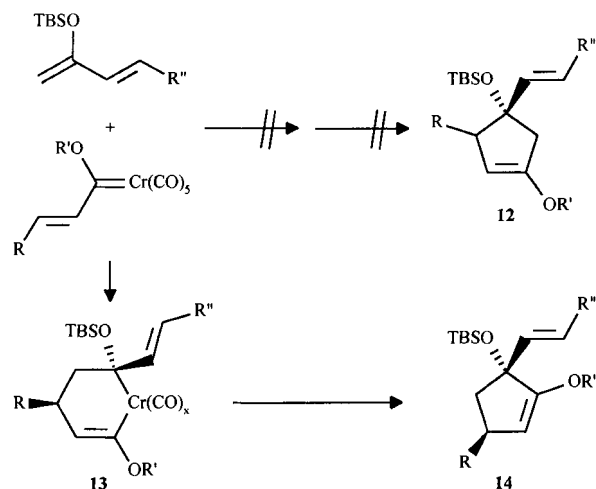
der tatsächlich nachgewiesen werden konnte. Der weitere Weg von **7** mit **2** zu Produkt **3** wird unten diskutiert.

Die postulierte Bildung eines α,β -ungesättigten Carbenkomplexes **7** legte nahe, isolierbare Carbenchromkomplexe dieses Typs einzusetzen. In der Tat ergeben die thermischen Reaktionen der Komplexe **1c** und **1d**^[7] mit dem Siloxydien **2** die entsprechenden alkenylsubstituierten Methoxycyclopentenderivate



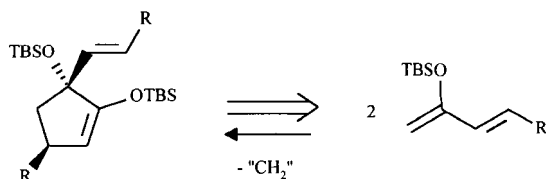
te **9** bzw. **10**, die nunmehr ohne vorgeschaltete Carbenmetathese gebildet werden. Aus **1c** oder **1d** und Dien **4** entstehen dagegen überwiegend Cycloheptadienderivate.^[8] Auch die Reaktionen mit dem elektronenreichen 1-Methoxy-3-siloxy-1,3-butadien (Danishefsky-Dien) liefern die „normalen“ Siebenringprodukte.^[8]

Die überraschende Bildung der Cyclopentenderivate **3**, **5**, **9** und **10** aus den α,β -ungesättigten Carbenkomplexen wird am einfachsten als [3+2]-Cycloaddition des Carbenliganden an die elektronenreiche terminale Doppelbindung der Siloxydiene **2** und **4** beschrieben. Formale [3+2]-Cycloadditionen von α,β -ungesättigten Carbenkomplexen an elektronenarme Olefine wurden von uns kürzlich beschrieben,^[9] wobei die Konkurrenz zwischen [2+1]-Cycloaddition zu Vinylcyclopropanen und [3+2]-Cycloaddition außerordentlich stark von den Substituenten und von der Donorqualität des Solvens abhängt. Außerdem verlaufen diese Reaktionen nur mäßig diastereoselektiv. Ein ähnlicher Mechanismus^[10] bei den hier diskutierten Umsetzungen hätte jedoch die regioisomeren Produkte **12** liefern müssen. Für die hier vorgestellten Reaktionen muß demnach ein anderer Mechanismus diskutiert werden. Uns erscheint eine primäre [4+2]-Cycloaddition mit dem elektronenarmen Chromadien-System^[11] als 4 π -Komponente und der terminalen Doppelbindung der Siloxydiene als Dienophil als durchaus plausibel.^[12] Die regioselektiv und *endo*-selektiv entstandene Chromacyclo-



hexen-Zwischenstufe **13** würde unter Retention des Metallfragment reduktiv eliminieren und Cyclopenten **14** mit der gefundenen Atomkonnektivität und Konfiguration liefern. Die von uns postulierte Diels-Alder-Reaktion mit Metalladien-Komponente ist selten, jedoch nicht präzedenzlos.^[13]

Obwohl wir weit davon entfernt sind, die Substituenteneffekte bei den Reaktionen ungesättigter Carbenkomplexe mit Dienen wirklich zu verstehen, könnte die hier vorgestellte formale [3+2]-Cycloaddition auch präparatives Interesse beanspruchen, da die entstandenen Cyclopentene hochfunktionalisiert sind.^[14] Wird ihrer Bildung eine Carbenligandmetathese vorgeschaltet, so entspricht die Reaktionssequenz einer bisher nicht bekannten metallinduzierten Dimerisierung von Dienen unter Methylenabspaltung.



Eingegangen am 8. August 1996 [Z 9437]

Stichworte: Carbenkomplexe · Chrom · Cycloadditionen · Diene · Metathese

- [1] Übersichtsartikel: K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573–594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 587; H.-U. Reißig in *Organic Synthesis Highlights* (Hrsg.: J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reißig) VCH, Weinheim **1991**, S. 186–191; W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Synthesis Vol. 5* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming) Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 1065–1127; R. Aumann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1512–1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1456; C. Betschart, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5010–5017 und frühere Arbeiten dieser Gruppe.
- [2] Zur regioselektiven Cyclopropanierung von elektronenarmen 1,3-Dienen mit Fischer-Carbenkomplexen siehe: M. Buchert, M. Hoffmann, H.-U. Reißig, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 605–614. In dieser Arbeit sind weitere Publikationen zur Reaktion von Fischer-Carbenkomplexen mit verschiedensten 1,3-Dienen angeführt.
- [3] Erste Beispiele: W. D. Wulff, D. C. Yang, C. K. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2653–2655. In jüngerer Zeit sind vor allem die Untersuchungen von Barluenga et al. von Bedeutung: J. Barluenga, F. Aznar, A. Martin, J. T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9419–9426 zit. Lit.
- [4] Zu Synthese und Diels-Alder-Reaktionen des entsprechenden trimethylsiloxy-substituierten Diens: J. Oren, M. Demuth, B. Fuchs, *Synthesis* **1987**, 850–853.
- [5] NMR-Daten der Verbindung **3**: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.89, 6.07 (2 d, *J* = 15.6 Hz, je 1 H; HC=CH), 4.79 (d, *J* = 2.4 Hz, 1 H; 2-H), 3.72, 3.69 (2 s, je 3 H; CO₂Me), 3.57 (ddd, *J* = 8.2, 5.0, 2.4 Hz, 1 H; 1-H), 2.41 (dd, *J* = 14.3, 5.0 Hz, 1 H; 5-H), 2.22 (dd, *J* = 14.3, 8.2 Hz, 1 H; 5-H), 0.88, 0.16, 0.13 (3 s, 9 H, 3 H; OSiMe₂tBu); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 174.9, 167.1 (2 s; CO₂Me), 156.8 (s; C-3), 151.8, 119.6 (2 d; HC=CH), 103.6 (d; C-2), 83.8 (s; C-4), 52.0, 51.4 (2 q; CO₂Me), 43.4 (d; C-1), 40.2 (t; C-5), 25.8, 18.3, –3.8 (q, s, q; OSiMe₂tBu). – Die Konfigurationszuordnung wurde durch ein 2D-NOESY-Experiment gesichert. – NMR-Daten der Verbindung **5**: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.40–7.22 (m, 10 H; Ph), 6.64, 6.34 (2 d, *J* = 16.0 Hz, je 1 H; HC=CH), 4.91 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H; 2-H), 4.05 (ddd, *J* = 8.0, 6.0, 2.0 Hz, 1 H; 1-H), 2.61, 2.11 (2 dd, *J* = 14.0, 8.0 Hz, *J* = 14.0, 6.0 Hz, je 1 H; 5-H), 1.01, 1.00 (2 s, je 9 H; tBu), 0.28, 0.26, 0.20, 0.19 (4 s, je 3 H; Me); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 157.3 (s; C-3), 146.3, 137.2 (2 s; i-C-Ph), 134.0, 128.8 (2 d; HC=CH), 128.7, 127.2, 126.7 (3 d; Ph), 108.3 (d; C-2), 84.7 (s; C-4), 48.5 (t; C-5), 44.0 (d; C-1), 25.6 (2 q; tBu), 18.4, 18.1 (2 s; tBu), –3.0, –4.3, –4.6 (3 q; Me); die Zuordnung wurde mit 2D- und 1D-Inadequate-Experimenten gesichert.
- [6] Zur Konkurrenz von Cyclopropanierung und Olefinmetathese siehe: C. P. Casey, N. L. Hornung, W. P. Kosar, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4908–4916, zit. Lit. Neuere Beispiele, die zur Bildung isolierbarer Aminocarbenkomplexe führen, finden sich in: J. Barluenga, F. Aznar, A. Martin, *Organometallics* **1995**, 14, 1429–1433.
- [7] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 537–540.
- [8] M. Hoffmann, H.-U. Reißig, unveröffentlichte Ergebnisse sowie die in Lit. [3] zitierte Arbeit von Wulff et al.

- [9] M. Hoffmann, H.-U. Reißig, *Synlett* **1995**, 625–627. Siehe dort Lit. [14] zu [3+2]-Cycloadditionen von Fischer-Carbenkomplexen an Alkine; neuere Arbeit: B. L. Flynn, F. J. Funke, C. C. Silveira, A. de Meijere, *Synlett* **1995**, 1007–1010. Zu [3+2]-Cycloadditionen von Alkylcarbenkomplexen an Enamine siehe: A. G. Meyer, R. Aumann, *Synlett* **1995**, 1011–1013. Zu [3+2]-Cycloadditionen von Vinyldiazoverbindungen an Enolether unter Rhodium-Katalyse siehe: H. M. L. Davies, B. Hu, E. Saikali, P. R. Bruzinski, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4535–4541.
- [10] Es wurde die Bildung eines Chromacyclobutans, dessen Umlagerung zu einem η^3 -Komplex sowie reduktive Eliminierung zu den Cyclopentenderivaten postuliert.
- [11] Zur Betrachtung von α,β -ungesättigten Carbenkomplexen als Chromabuta-dienderivate siehe: R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2047–2051; R. Aumann, H. Heinen, P. Hinterding, N. Sträter, B. Krebs, *ibid.* **1991**, 124, 1229–1236.
- [12] Wie bei allen Diels-Alder-Reaktionen mit zwei 1,3-Dien-Komponenten führt auch bei unseren Beispielen ein Tausch der Dien-Dienophil-Rolle der beiden Komponenten zum gleichen Produkt, wenn sich der [4+2]-Cycloaddition eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung anschließt. Wir sehen jedoch keinen Grund, bei unseren Beispielen diese kompliziertere Alternative näher in Betracht zu ziehen.
- [13] Postulierte Diels-Alder-Reaktionen von Metalladienen: mit Palladium: B. M. Trost, A. S. K. Hashmi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2183–2184; mit Rhodium: J. Schnaubelt, E. Marks, H.-U. Reißig, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 73–75.
- [14] L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 119, 1–158; T. Hudlicky, J. D. Price, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1467–1486; zum Aufbau von Cyclopentenderivaten durch formale [3+2]-Cycloaddition siehe: S. Ejiri, S. Yamago, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8707–8708, zit. Lit.

Von der Hünig-Base zu Bis([1,2]dithiolo)-[1,4]thiazinen in einer Eintopfreaktion: ein schneller Weg zu Polyschwefel-Heterocyclen**

Carlos F. Marcos, Cecilia Polo, Oleg A. Rakitin, Charles W. Rees* und Tomás Torroba*

Professor Siegfried Hünig zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Chemie von Schwefelheterocyclen wie Thiophenen und 1,3-Thiolen wurde seit der Entdeckung der Supraleitfähigkeit^[1] dieser Verbindungen und deren Eignung als optische sowie elektronische Schalter^[2] intensiv untersucht. Polyschwefel-Stickstoff-Heterocyclen scheinen in dieser Hinsicht sogar noch bessere Kandidaten zu sein, allerdings mangelt es an Synthesen im Multigramm-Maßstab. Wir haben die Reaktionen cyclischer Oxime mit Dischwefeldichlorid (Schwefelmonochlorid) S_2Cl_2 in Gegenwart von *N*-Ethyl-diisopropylamin (Hünig-Base) untersucht, um geeignete Materialien für elektronische und/oder optische Anwendungen herzustellen, und dabei einen nützlichen Weg zu Cyclopenta- und Cyclohepta-1,2,3-dithiazolen^[3] sowie einigen neuartigen heterocyclischen Pseudoazulen^[4] gefunden.

[*] Prof. C. W. Rees

Department of Chemistry
Imperial College of Science, Technology and Medicine
GB-London SW7 2AY (Großbritannien)
Telefax: Int. +171/594-5800

Dr. T. Torroba, Dr. C. F. Marcos, Dr. C. Polo
Departamento de Química Orgánica
Facultad de Veterinaria, Universidad de Extremadura
E-10071 Cáceres (Spanien)
Telefax: Int. +27/257110
E-mail: ttorroba@cc.unex.es

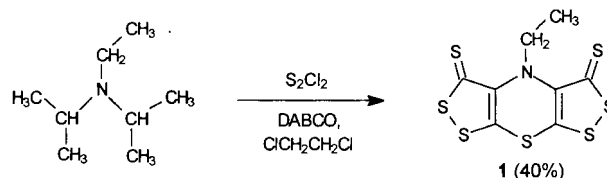
Dr. O. A. Rakitin

N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences
Leninsky Prospect, 47, Moscow B-334 (Rußland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT, Nr. PB93-0414 und SAB94-0169), der Consejería de Educación de la Junta de Extremadura y Fondo Social Europeo (EIA94-43), der Royal Society und von INTAS (93-624) gefördert. Wir danken Prof. D. J. Williams für die Röntgenstrukturanalyse.

den. Einige Produkte dieser Reaktion sind, wie sich beim Schmelzen auf einem Heiztisch-Polarisationsmikroskop zeigte,^[5] doppelbrechend; diese Eigenschaft und der π -Elektronenüberschuß der Schwefel-Stickstoff-Ringe haben zur Entwicklung einer neuen Familie von flüssigkristallinen Materialien geführt. Ein auffallendes Charakteristikum der Reaktionen mit S_2Cl_2 ist die Abhängigkeit der Art der Produkte und deren Ausbeuten von den experimentellen Bedingungen. Die besten Reaktionsbedingungen beinhalten eine lange Induktionszeit (drei Tage) bei 4 °C in THF als Lösungsmittel und anschließendes bis zu dreistündiges Erhitzen unter Rückfluß. Beim Versuch, die Induktionszeit durch Erhöhung der Induktionstemperatur auf Raumtemperatur zu verkürzen, entstanden, wie die Dünnschichtchromatogramme der Reaktionsmischungen zeigten, völlig neuartige Produkte. Die gleichen Produkte erhielten wir auch ausgehend von unterschiedlichen Oximen, was darauf hindeutete, daß sie aus einer Reaktion zwischen S_2Cl_2 und der „inerten“ Hünig-Base herrührten. Wir beschreiben hier diese Umsetzung, die als Eintopfreaktion in mehreren Stufen die ersten drei Verbindungen eines Multischwefel-Stickstoff-Tricyclus liefert, sowie die Bedingungen, die die Bildung der jeweiligen Produkte begünstigen, und einen möglichen Reaktionsmechanismus.

Die Hünig-Base wurde in 1,2-Dichlorethan in Gegenwart von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) drei Tage bei Raumtemperatur mit S_2Cl_2 im Überschuß gerührt und das Gemisch anschließend zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Unter diesen Bedingungen erhielt man nach Chromatographie **1** (Schmp. 202–203 °C; 40%) in Form schwarzer Nadeln mit einem



auffallend metallischen Glanz. Das Massenspektrum von **1** deutet auf die Summenformel $C_8H_5NS_7$, die durch HR-MS und Mikroanalyse bestätigt wurde. Das 1H -NMR-Spektrum zeigte, daß nur die *N*-Ethylgruppe noch unverändert vorhanden war. Alle C-H-Bindungen der beiden Isopropylgruppen wurden also gespalten und die freien Valenzen vermutlich vollständig durch Schwefel besetzt ($EtNC_6H_{14} \rightarrow EtNC_6S_7$). Geht man davon aus, daß das C-Gerüst der Hünig-Base erhalten blieb, kommen nur wenige Strukturen für das Produkt in Frage; die spektroskopischen Daten deuteten sämtlich auf die von uns als stabilstes Produkt betrachtete Verbindung **1** hin. Diese Vermutung wurde röntgenographisch bestätigt.^[6]

Bei dieser Eintopfreaktion der Hünig-Base zu **1** wurden die 14 Isopropyl-C-H-Bindungen durch 10 C-S-Bindungen und 2 C-C-Doppelbindungen ersetzt, während die Ethylgruppe unangestastet blieb. Dies ist ein bemerkenswertes Beispiel für eine hohe Selektivität zwischen primären und sekundären *N*-Alkylgruppen in einer Konkurrenzreaktion.

Durch Variation des Lösungsmittels und der Dauer des Erhitzens unter Rückfluß konnten die Reaktionsbedingungen so modifiziert werden, daß andere Derivate des Bis(dithiolo)thiazin-Gerüsts zugänglich wurden. So erhielt man mit THF statt 1,2-Dichlorethan **1** in geringerer Menge (25%) sowie die neue, rote Verbindung **2** ($C_8H_5NOS_6$, Schmp. 179–181 °C, 22%). Massenspektrometrie und Mikroanalyse ergaben, daß in **2** eines der Schwefelatome von **1** durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist, und im IR-Spektrum wies **2** eine Carbonylabsorption bei