

- [17] L. C. Francesconi, D. R. Corbin, D. N. Hendrickson, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2078; L. C. Francesconi, D. R. Corbin, D. N. Hendrickson, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3074; L. C. Francesconi, D. R. Corbin, D. N. Hendrickson, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2059.
- [18] R. Jungst, D. Sekutowski, J. David, M. Luly, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1645.
- [19] a) J. E. Bercaw, H. H. Brinzingier, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7301; b) R. H. Marvich, H. H. Brinzingier, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2046.

Katalytische enantioselektive Aza-Diels-Alder-Reaktionen von Imino-Dienophilen

Sulan Yao, Mogens Johannsen,* Rita G. Hazell und Karl Anker Jørgensen*

Der Reaktionsklasse, zu der die asymmetrische katalytische Hetero-Diels-Alder-Reaktion zählt, wird aufgrund der Bedeutung der gebildeten Produkte erhebliches Interesse entgegengebracht.^[1] Die durch chirale Lewis-Säuren katalytischen asymmetrischen Oxa-Diels-Alder-Reaktionen von Aldehyden^[2] und Ketonen^[3] können mit hoher Stereoselektivität durchgeführt werden, wohingegen entsprechende Methoden für eine katalytische enantioselektive Aza-Diels-Alder-Reaktion noch fehlen.^[4-6] Durch asymmetrische Aza-Diels-Alder-Reaktionen lassen sich optisch aktive Piperidin- und Tetrahydrochinolinderivate sowie andere derartige Verbindungen mit ähnlich fundamentaler Bedeutung erhalten.^[1]

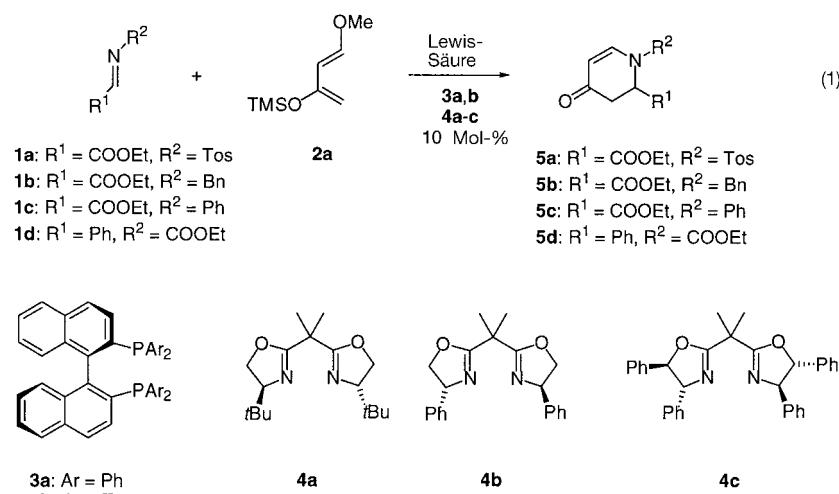
Yamamoto et al. haben eine enantioselektive Aza-Diels-Alder-Reaktion von Aldimin mit dem Danishefsky-Dien entwickelt, wobei sie einen chiralen Borkomplex in stöchiometrischen Mengen einsetzen.^[4] Die erste katalytische Reaktion dieser Art ist unseres Wissens nach von Kobayashi et al. mit einem chiralen Zirconiumkomplex als Katalysator durchgeführt worden;^[5] dabei wurde beispielsweise das Aldimin aus 1-Naphthaldehyd und 2-Aminophenol eingesetzt. Der höchste Enantiomerenüberschuss (93 %) wurde mit 20 Mol-% des chiralen Zirconiumkatalysators erzielt.

In folgenden beschreiben wir eine katalytische enantioselektive Aza-Diels-Alder-Reaktion von Ethylglyoxylat-Iminen mit aktivierten Dienen. Die entstehenden optisch aktiven

Aza-Diels-Alder-Addukte enthalten eine Esterfunktion in α -Position zum Ringstickstoffatom und eine α,β -ungesättigte Ketoneinheit. Damit eignen sie sich als Ausgangsverbindungen für zahlreiche Zielverbindungen, z. B. zur einfachen und effizienten Synthese von optisch aktiven, nicht natürlich vorkommenden α -Aminosäuren vom Piperidintyp.

Vor kurzem wurden hoch enantioselektive Hetero-Diels-Alder- und En-Reaktionen von α -Carbonylester- und α -Dicarbonylverbindungen entwickelt.^[2, 3] Diese Ergebnisse veranlaßten uns, zu untersuchen, ob sich die entsprechenden α -Iminocarbonylverbindungen bei enantioselektiven Aza-Diels-Alder-Reaktionen als Substrat eignen. Wir nahmen an, daß das Imino-Stickstoffatom und das Sauerstoffatom an den chiralen Lewis-Säure-Komplex koordiniert und dadurch um die Aldiminogruppe eine fixierte chirale Umgebung entsteht.

Wir untersuchten die α -Iminocarbonylverbindungen **1a-d** als Substrate bei Aza-Diels-Alder-Reaktionen mit dem Danishefsky-Dien **2a** [Gl. (1); Tos = $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$; TMS = Me_3Si]. Mehrere chirale Liganden, darunter die 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl(BINAP)-Liganden **3a, b** und die Bisoxazoline **4a-c**, wurden in Kombination mit verschiedenen Lewis-Säure-Komplexen als Katalysatoren für die Aza-Diels-Alder-Reaktion unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen getestet. Die α -Iminocarbonylverbindungen



gen **1a-d** reagierten glatt mit **2a** zu den Aza-Diels-Alder-Addukten **5a-d**. Die Reaktionen verliefen allesamt mit hoher Ausbeute in Gegenwart von unterschiedlichen Komplexen, die sich von den chiralen Liganden **3a, b, 4a-c** und Lewis-Säuren wie $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, CuOTf , CuClO_4 , AgSbF_6 , AgOTf , AgClO_4 , $\text{Pd}(\text{SbF}_6)_2$, $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Pd}(\text{OTf})_2$ und RuSbF_6 ableiten ($\text{Tf} = \text{F}_3\text{CSO}_2$). Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen reagierte jedoch nur der α -Iminoester **1a** mit **2a** enantioselektiv zu **5a**, wenn Kupfer(I)-BINAP-Komplexe als Katalysatoren verwendet wurden. In Tabelle 1 sind einige repräsentative Ergebnisse der Aza-Diels-Alder-Reaktionen von **1a** mit **2a** in Gegenwart von **3a, b, 4a-c** sowie verschiedenen Metallsalzen aufgeführt. Es wird deutlich, daß BINAP **3a** als chiraler Ligand mit $\text{CuClO}_4 \cdot 4\text{MeCN}$ oder $2\text{CuOTf} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ als Metallsalz zum Aza-Diels-Alder-

[*] Prof. K. A. Jørgensen, M. Johannsen, S. Yao, R. G. Hazell

Center for Metal Catalyzed Reactions

Department of Chemistry, Aarhus University

DK-8000 Aarhus C (Dänemark)

Fax: (+45) 861-961-99

E-mail: kaj@kemi.aau.dk

[**] Diese Arbeit wurde von der dänischen nationalen Wissenschaftsstiftung gefördert.

Tabelle 1. Die Ergebnisse der Aza-Diels-Alder-Reaktion von **1a** mit **2a** in Gegenwart von **3a, b** und **4a–c** sowie einer Lewis-Säure (10 Mol-%) bei -78°C in THF, sofern nicht anders angegeben.

Nr.	Ligand	Lewis-Säure	Ausb. (5a) ^[a]	ee ^[b]
			[%]	[%]
1	3a	$\text{CuClO}_4 \cdot 4\text{ MeCN}$	65	64
2	3a	$2\text{CuOTf} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	60	61
3 ^[c]	3a	$\text{CuClO}_4 \cdot 4\text{ MeCN}$	78	67
4	3b	$\text{CuClO}_4 \cdot 4\text{ MeCN}$	68	80
5	3b	Cu(OTf)_2	42	77
6 ^[d]	3b	Cu(OTf)_2	72	40
7	4a	$2\text{CuOTf} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	74	12
8	4a	Cu(OTf)_2	60	10
9	3a	AgSbF_6	75	33
10	3b	AgOTf	85	30
11	3b	AgClO_4	90	34
12	3b	$\text{Pd}(\text{SbF}_6)_2$	76	30
13	3b	$\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$	68	11
14	3b	Pd(OTf)_2	88	11
15	3b	RuSbF_6	70	0
16	4b	Zn(OTf)_2	74	17
17	4c	Zn(OTf)_2	70	8

[a] Isoliertes Produkt. [b] Bestimmt durch HPLC an einer Chiralpak-AD-Säule. [c] Langsame Zugabe von **2a**. [d] Lösungsmittel: CH_2Cl_2 .

Addukt **5a** in guter Ausbeute und mit einem Enantiomerenüberschuß von 64 bzw. 61 % führt (Nr. 1 und 2). Durch langsame Zugabe von **2a** werden die Ausbeute und der Enantiomerenüberschuß von **5a** leicht verbessert (Nr. 3). Mit dem 2,2'-Bis(ditolylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl(tol-BINAP)-Liganden **3b** und $\text{CuClO}_4 \cdot 4\text{ MeCN}$ erzielt man eine noch höhere Enantioselektivität von 80 % ee (Nr. 4). Cu(OTf)_2 in Kombination mit **3b** in THF gibt ebenfalls einen guten Enantiomerenüberschuß (Nr. 5), während die analoge Reaktion in CH_2Cl_2 nur zu einem ee-Wert von 40 % führt (Nr. 6). Verwendet man statt des Kupfersalzes das entsprechende Silber(I)- oder Palladium(II)-Salz, so erhält man **5a** zwar in guten Ausbeuten, jedoch mit niedrigen Enantiomerenüberschüssen (Nr. 9–14), der Einsatz des analogen Ruthenium(I)-Salzes liefert das Racemat (Nr. 15). Die verschiedenen Kombinationen der Bisoxazoline **4a–c** mit Kupfer(I)-, Kupfer(II)- und Zink(II)-Salzen als Lewis-Säure-Katalysatoren führen zu **5a** in guten Ausbeuten, aber mit sehr niedrigen ee-Werten (Nr. 7, 8, 16, 17). In bezug auf die vorliegende Aza-Diels-Alder-Reaktion sollte angemerkt werden, daß die Kombination von BINAP und späten Übergangsmetallen erst vor kurzem erfolgreich bei der katalytischen enantioselektiven Alkylierung von Iminen mit Enolsilanen und Allylstananen eingesetzt wurde.^[7]

Die durch BINAP/ $\text{CuClO}_4 \cdot 4\text{ MeCN}$ -Komplexe katalysierte Aza-Diels-Alder-Reaktion von α -Iminoester **1a** mit den aktivierten Dienen **2a, b** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Der α -Iminoester **1a** reagiert mit dem Dien **2a** in Gegenwart von **3a/CuClO₄·4 MeCN** (10 Mol-%) zum Aza-Diels-Alder-Addukt **5a** in 78 % Ausbeute und mit 67 % ee (Tabelle 2, Nr. 1), während **3b**

Tabelle 2. Ergebnisse der Aza-Diels-Alder-Reaktion von **1a** mit **2a, b** in Gegenwart von $\text{CuClO}_4 \cdot 4\text{ MeCN}$ -Komplexen mit den Liganden **3a** und **b** bei -78°C in THF.

1a	2a: R = H 2b: R = Me	5a: R = H <i>trans</i> - 6: R = Me			
			Konz. [Mol-%]	Alken	Ausb. ^[a] [%]
1	3a/CuClO₄·4 MeCN	10	2a	78	67
2	3b/CuClO₄·4 MeCN	10	2a	68	80
3	3b/CuClO₄·4 MeCN	10	2b	67	94
4	3b/CuClO₄·4 MeCN	5	2b	70 ^[c]	94
5	3b/CuClO₄·4 MeCN	1	2b	70 ^[c]	96
6 ^[d]	3b/CuClO₄·4 MeCN	10	2b	70	81

[a] Gesamtausbeute. [b] Bestimmt durch HPLC an einer Chiralpak-AD-Säule. [c] d.r. = 10:1. [d] $T = 20^{\circ}\text{C}$.

unter gleichen Bedingungen **5a** zwar nur in 68 % Ausbeute, aber mit einem auf 80 % verbesserten Enantiomerenüberschluß gibt (Nr. 2). Gemäß der Kristallstrukturanalyse (Abb. 1a) ist **5a** an C1 (*S*)-konfiguriert. Das Dien **2b** führt

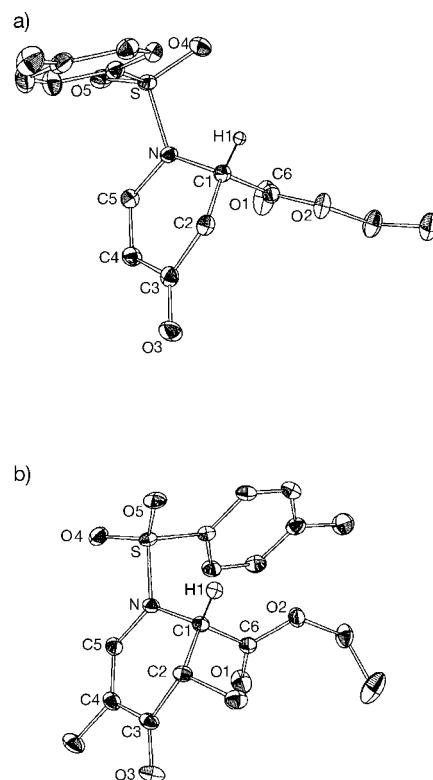


Abb. 1. Die Kristallstruktur von **5a** zeigt die (*S*)-Konfiguration an C1 (a), wohingegen die Kristallstruktur von *cis*-**6** die *cis*-Konfiguration an C1 und C2 erkennen läßt (b).

deutlich enantioselektiver zum Diastereomer *trans*-**6** des Aza-Diels-Alder-Adduktes ($ee = 94\%$, Diastereoselektivität (d.r.): 10:1; Nr. 3); bei Raumtemperatur werden nur 81 % ee erreicht (Nr. 6). Die relative Konfiguration des Nebenproduktes *cis*-**6**, das durch den *endo*-Angriff des Dienls entsteht,

wurde ebenfalls durch Kristallstrukturanalyse bestimmt (Abb. 1b). Das Hauptprodukt *trans*-**6** sollte demnach durch einen *exo*-Angriff des Dienls gebildet werden. Die Aza-Diels-Alder-Reaktion läßt sich sowohl mit 5 als auch mit 1 Mol-% des Katalysators **3b**/CuClO₄·4 MeCN durchführen, ohne daß Ausbeute und Enantioselektivität darunter leiden (Nr. 4, 5); bei einer Katalysatorkonzentration von 1 Mol-% wird bei -78 °C sogar ein Enantiomerenüberschuß von 96 % erreicht (Nr. 5). Der Vorteil der vorliegenden Aza-Diels-Alder-Reaktion besteht darin, daß sie im Gramm-Maßstab durchgeführt werden kann und nur 1 Mol-% von **3b**/CuClO₄·4 MeCN nötig ist: Unter diesen Bedingungen kann das Diastereomer *trans*-**6** aus **1a** und **2b** in 90 % Gesamtausbeute mit d.r. = 4:1 und ee = 93 % isoliert werden. Bei einem 0.2-mmol-Ansatz wurden dagegen 70 % Gesamtausbeute und 96 % ee erzielt.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ist die Aza-Diels-Alder-Reaktion weitestgehend unabhängig von der Art des Anions im Metallsalz während das Metallion, das Lösungsmittel, das Imin und die Katalysatorkonzentration ausschlaggebend sind. Im allgemeinen nahm die Diastereoselektivität ab, wenn die Katalysatorkonzentration verringert wurde. Das als Nebenprodukt entstehende *endo*-Addukt *cis*-**6** wurde dennoch auch bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen mit ee < 30 % gebildet. Bei einer Untersuchung der Lösungsmittelleffekte auf die durch **3b**/CuClO₄·4 MeCN katalysierten Reaktion von **1a** mit **2b** bei -78 °C erwies sich THF als das beste Lösungsmittel. In allen anderen Lösungsmitteln nahm nicht nur die Diastereoselektivität, sondern auch die Enantioselektivität, mit der *trans*-**6** gebildet wurde, ab (Et₂O: 79 % ee, CH₂Cl₂: 80 % ee, Toluol: 65 % ee, DMF: 0 % ee).

Die Möglichkeiten, die die vorliegende neue enantioselektive Aza-Diels-Alder-Reaktion des α -Iminoesters **1a** mit aktivierten Dienen bietet, ist aus den Ergebnissen in Tabelle 2 zu ersehen: Es wurden wertvolle Verbindungen für die organische Chemie mit ee-Werten von bis zu 96 % erhalten. Des weiteren werden diese hohen Enantiomerenüberschüsse auch mit nur 1 Mol-% **3b**/CuClO₄·4 MeCN als Katalysator erreicht, und die Reaktion kann im Gramm-Maßstab mit höheren Ausbeuten bei gleicher Enantioselektivität durchgeführt werden.

Experimentelles

1-Tosyl-3,5-dimethyl-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyridin-2-carbonsäureethylester (*trans*-**6** und *cis*-**6**): 30 mg (0.044 mmol) (*R*)-tol-BINAP und 13 mg (0.04 mmol) CuClO₄·4 MeCN wurden unter Stickstoff in ein ausgeheiztes Schlenk-Rohr gegeben. Die Mischung wurde 0.5 h im Vakuum getrocknet, mit 1 mL wasserfreiem THF versetzt und die entstandene Suspension 1–2 h gerührt. Die klare, gelbe Katalysatorlösung wurde anschließend auf -78 °C abgekühlt. Dann wurden nacheinander 105 mg (0.4 mmol) **1a** und 115 µL (0.5 mmol) **2b** zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 14 h gerührt, dann mit 0.1 mL Trifluoressigsäure in 20 mL CH₂Cl₂ versetzt und 30 min bei 0 °C gerührt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb das Rohprodukt zurück, das anschließend durch Flash-Chromatographie (Eissigsäureethylester/Pentan, 15/85) gereinigt wurde. Man erhielt in einer Gesamtausbeute von 67 % mit einer Diastereoselektivität von 10:1 83 mg *trans*-**6** (ee = 94 %; Chiralpak-AD-Säule, Hexan/iPrOH, 85/15, 1.0 mL·min⁻¹) und 8 mg *cis*-**6** als schwach gelbe Öle; *trans*-**6**: [α]_D²⁰ = -91.9 (*c* = 0.67 in CHCl₃); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.76 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, C₆H₄), 7.53 (t, 1H, *J* = 1.1 Hz, MeC=CH), 7.34 (d, 2H, *J* = 7.6 Hz, C₆H₄), 4.60 (m, 1H, COCHMeCHCO₂Et), 3.98–4.10 (m, 2H, CO₂CH₂Me), 2.88 (dq, 1H, *J* = 1.6, 7.7 Hz, COCHMeCHCO₂Et), 2.45 (s, 3H, ArCH₃), 1.71 (d, 3H, *J* = 1.1 Hz, CH=CCH₃), 1.16 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz,

CO₂CH₂CH₃), 0.99 (d, 3H, *J* = 7.7 Hz, COCH₃CH); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 193.93, 168.16, 145.12, 137.46, 135.07, 130.04, 127.47, 113.10, 62.26, 62.23, 42.35, 21.66, 17.06, 13.91, 12.95; *cis*-**6**: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.72 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz, C₆H₄), 7.47 (t, 1H, *J* = 1.1 Hz, MeC=CH), 7.34 (d, 2H, *J* = 7.7 Hz, C₆H₄), 4.77 (m, 1H, COCHMeCHCO₂Et), 3.77–3.91 (m, 2H, CO₂CH₂CH₃), 2.85 (q, 1H, *J* = 7.1 Hz, CHMeCHCO₂Et), 2.43 (s, 3H, ArCH₃), 1.73 (d, 3H, *J* = 1.1 Hz, =CCH₃), 1.13–1.04 (m, 6H, COCHCH₃CO₂CH₂CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 192.59, 167.08, 145.07, 136.79, 134.96, 130.04, 127.37, 114.51, 61.53, 61.31, 40.81, 21.64, 13.81, 12.95, 10.49.

Kristallstrukturanalyse von **5a**: C₁₅H₁₇NO₅S; farblose Plättchen, Kristallabmessungen 0.40 × 0.34 × 0.18 mm³, orthorhombisch, Raumgruppe P₂1₂1₂1, *a* = 8.0821(3), *b* = 11.8862(5), *c* = 16.4544(7) Å, *V* = 1580.7(1) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.359 Mg m⁻³, Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71073 Å), 2θ_{max} = 58.6°, *T* = 120 K, μ = 0.227 mm⁻¹, min./max. Transmission 0.91/0.96. Die Daten wurden mit einem SMART-CCD-Flächenzähler-Diffraktometer über fast die komplette Kugeloberfläche gesammelt; die Datenintegration sowie Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen (Gauß-Integration) wurden mit den Programmpaketen SMART, SAINT und XPREP durchgeführt.^[8] Es wurden 21 944 Reflexe gemessen, davon waren 3976 unabhängig, 3889 Reflexe mit *I* > σ(*I*) wurden zur Verfeinerung verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR97)^[9] und gegen |*F*|²^[10] verfeinert, 269 Parameter, H-Atome isotrop, alle anderen Atome anisotrop, *R* = 0.027, *wR* = 0.034, max. Restelektronendichte Δρ_{max} = 0.62(3) e Å⁻³. Die absolute Konfiguration wurde anhand der anomalen Röntgenbeugung des Schwefels durch Verfeinerung des Rogers-Parameters^[11] bestimmt. Sein Wert von 0.93(9) belegt zweifelsfrei die angenommene absolute Konfiguration (siehe Abb. 1).^[12] Die Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme des Wasserstoffatoms am chiralen Zentrum der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

Kristallstrukturanalyse von *cis*-**6**: C₁₇H₂₁NO₅S; farblose, sechseckige Kristalle, Kristallabmessungen 0.40 × 0.30 × 0.12 mm³, triklin, Raumgruppe P₁, *a* = 8.6699(4), *b* = 9.6790(4), *c* = 10.6235(5) Å, α = 77.436(1), β = 89.189(1), γ = 89.652(1)°, *V* = 870.04(5) Å³, *Z* = 2, ρ_{ber.} = 1.341 Mg m⁻³, Mo_{Kα}-Strahlung, λ = 0.71073 Å, 2θ_{max} = 60°, *T* = 120 K, μ = 0.212 mm⁻¹, min./max Transmission 0.934/0.975. 7952 Reflexe wurden gemessen, 4374 davon waren unabhängig, 3948 mit *I* > σ(*I*) wurden für die Verfeinerung von 302 Parametern verwendet. Es wurden dieselben Verfahren angewendet wie für **5a**.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-102362 und -102363“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 21. Juli 1998 [Z12188]

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse • Diels-Alder-Reaktionen • Kupfer • Lewis-Säuren • Synthesemethoden

[1] Siehe beispielsweise: a) D. L. Boger, S. M. Weinreb, *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, 1987, Kap. 2, 9; b) L. F. Tietze, G. Kettschau, *Stereoselective Heterocyclic Synthesis I*, Vol. 189 (Hrsg.: P. Metz), Springer, Berlin, 1997, S. 1; c) H. Waldmann, *Synthesis* 1994, 535; d) *Organic Synthesis Highlights II* (Hrsg.: H. Waldmann), VCH, Weinheim, 1995, S. 37; e) S. M. Weinreb in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, 1991, S. 401.

[2] Siehe beispielsweise: a) K. Maruoka, T. Itoh, T. Shirasaka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 310; b) G. Keck, X.-Y. Li, D. Krishnamurthy, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 5998; c) Q. Gao, K. Ishihara, T. Maruyama, M. Mouri, H. Yamamoto, *Tetrahedron* 1994, 50, 979; d) Q. Gao, T. Maruyama, M. Mouri, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 1951; e) M. Bednarski, S. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7060, zit. Lit.; f) S. E. Schaus, J. Brånlund, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* 1998, 63, 403; g) M. Johannsen, K. A. Jørgensen, *J. Org.*

- Chem.* **1995**, *60*, 5757; h) A. Graven, M. Johannsen, K. A. Jørgensen, *Chem. Commun.* **1996**, 2372.
- [3] Reaktionen mit normalem Elektronenbedarf: a) M. Johannsen, S. Yao, K. A. Jørgensen, *Chem. Commun.* **1997**, 2169; b) S. Yao, M. Johannsen, H. Audrain, R. G. Hazell, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8599; Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf: c) D. A. Evans, J. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4895; d) J. Thorhauge, M. Johannsen, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2404.
- [4] a) K. Hattori, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3264; b) K. Hattori, H. Yamamoto, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1749; c) K. Ishihara, M. Miyata, K. Hattori, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10520.
- [5] a) H. Ishitani, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7357; b) S. Kobayashi, S. Komiyama, H. Ishitani, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1026; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 979.
- [6] Siehe zum Beispiel: a) P. Herczegh, I. Kovács, L. Szilágyi, M. Zsély, F. Szaricskai, A. Berecibar, A. Olesker, G. Lukacs, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3133; b) R. Lock, H. Waldmann, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2753; c) P. N. Devine, M. Reilly, T. Oh, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5827; d) H. Waldmann, M. Braun, M. Dräger, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1445; e) M. M. Midland, R. Koops, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1158; f) A. K. McFarlane, G. Thomas, A. Whiting, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1995**, 2803.
- [7] a) D. Ferraris, B. Young, T. Dudding, T. Lectka *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4548; b) H. Nakamura, K. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4242; c) E. Hagiwara, A. Fujii, M. Sodeoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2474.
- [8] SMART, SAINT und XPREP: Programme zur Datensammlung und -integration mit dem Flächenzähler-Detektor, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI (USA), **1995**.
- [9] G. Casciaro, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siligi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1996**, *52*, C50.
- [10] a) W. T. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, *ORFLS, Report ORNL-TM-305*, Oak Ridge National Laboratory, TN (USA), **1962**; b) A. Hazell, *KRYSTAL*, Kristallographie-Programmpaket, Aarhus University (Dänemark), **1995**.
- [11] D. Rogers, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 734.
- [12] M. N. Burnett, C. K. Johnson, *ORTEP-III, Report ORNL-6895*, Oak Ridge National Laboratory, TN (USA), **1996**.

Reaktion von Heterodimetallamiden mit molekularem Sauerstoff: kationische $(\text{NMNMg})_2$ -Ringe ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) mit zentralen anionischen Oxo- und Peroxogruppen**

Alan R. Kennedy, Robert E. Mulvey* und
René B. Rowlings

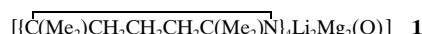
Seit den frühen 80er Jahren ist die Strukturchemie von Lithium- und Natriumamiden intensiv untersucht worden. Diese liegen hauptsächlich als $(\text{NM})_n$ -Ringe ($\text{M} = \text{Li}$ oder Na) vor, entweder in Form diskreter Moleküle oder in Form von aus Ringen gebildeten Leitern.^[1] Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LTMP) gehört einem Lehrbuch^[2] zufolge zur ersten

[*] Prof. R. E. Mulvey, Dr. A. R. Kennedy, R. B. Rowlings
Department of Pure and Applied Chemistry
University of Strathclyde
Glasgow, G1 1XL (Großbritannien)
Fax: (+44) 141-552-0876
E-mail: R.E.Mulvey@strath.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Science Research Council unterstützt.

Gruppe: Zweifach koordinierte Lithiumatome verbrücken Paare von Amidstickstoffatomen in einem tetrameren, oktaagonalen Ring. Heterometallamidsysteme, in denen Lithium oder Natrium mit einem zweiten Metall kombiniert werden, sind wesentlich weniger erforscht. Wir haben uns vor einiger Zeit der Synthese von Li-Mg- und Na-Mg-Amiden zugewandt.^[3] Diese kann man formal als Alkalimetallamidderivate ansehen, in denen ein Teil der M^+ -Ionen durch $\{\text{Mg}(\text{NR}_2)\}^+$ -Einheiten ersetzt wurde. Substitutionen dieser Art sollten modifizierte Strukturen und damit auch modifizierte Reaktivitäten bedingen. Daher ist es möglich, daß Heterodimetallsysteme dieser Art chemische Eigenschaften aufweisen, die sich von denen der Homometallamide unterscheiden. Die häufige Verwendung von Lithiumamidreagentien in der Synthesechemie schafft einen starken Anreiz, dieses interessante Thema zu verfolgen. Hier berichten wir darüber, wie man diese Heterodimetallverbindungen nutzen kann, um einen bemerkenswerten Beitrag zur Chemie zu leisten. So lassen sich oktagonale Mischmetall-Ringsysteme des Typs $(\text{N}-\text{M}-\text{N}-\text{Mg})_2$, die dem ursprünglichen LTMP sehr ähneln, aber im Zentrum Oxo- oder Peroxogruppen enthalten, auf einfache Weise herstellen. Die Zentralatome werden in die Molekülgerüste eingeführt, indem man die Reaktionslösungen absichtlich molekularem Sauerstoff aussetzt – eine Vorgehensweise, die in der Organometallchemie der s-Block-Metalle normalerweise undenkbar ist: Dort führt man Reaktionen in Sauerstoff-freier Inertgasatmosphäre durch, um hydrolytische und oxidative Zersetzung zu vermeiden.

Bei den Anfangsschritten der hier beschriebenen Verfahren verwenden wir zunächst noch eine Argonatmosphäre. Danach wird das Schlenk-Rohr geöffnet und an der Öffnung ein mit frischem CaCl_2 gefülltes Trockenrohr angebracht. So kann atmosphärischer Sauerstoff eindringen, aber keine Feuchtigkeit. Alternativ dazu kann man unmittelbar vor der Synthese trockenen, komprimierten Sauerstoff einige Minuten direkt durch das flüssige Amin leiten. Beide Methoden erwiesen sich bei der Synthese der Sauerstoff-haltigen Heterodimetallverbindung **1** als erfolgreich und reproduzierbar.



1 wird hergestellt, indem *n*-Butyllithium mit Dibutylmagnesium in einer Kohlenwasserstofflösung gemischt und dann genügend Amin zugefügt wird, um alle Butylgruppen in Butan zu überführen. Kristallstrukturanalysen^[4] zufolge sind die farblosen, nadelförmigen Einkristalle von **1** mit einigen Molekülen des gewöhnlichen LTMP verunreinigt, was vermutlich eine Folge davon ist, daß die beiden oktagonalen Ringsysteme eine ähnliche, aber nicht identische Molekülgestalt aufweisen (siehe unten). Vollständige Verfeinerungen an unterschiedlichen Kristallen ergaben, daß die relative Menge der Verunreinigung durch LTMP von 39 auf 7% verringert werden kann, wenn das bei der Reaktion verwendete Mg-Li-Verhältnis von 1:1 auf 2:1 erhöht wird. In Abbildung 1 ist die Struktur von **1** gezeigt. Das Sauerstoffatom im Zentrum ist quadratisch-planar umgeben und an alle vier Metallatome gebunden. Infolge gegenseitiger Austauschfehlordnung sind die beiden Li- und die beiden Mg-Positionen nicht unterscheidbar. Die dreifache Koordination der Metallatome wird