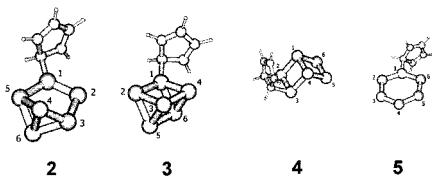


- [9] P. F. Greenwood, I. G. Dance, K. J. Fisher, G. D. Willett, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6288.
- [10] M. Brönstrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1999**, *18*, 1939.
- [11] Übersichten: a) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 419; b) M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623.
- [12] a) Übergangsmetallkomplexe von  $P_6$ ; a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 358; b) P. Jutzi, R. Kroos, *Chem. Ber.* **1989**, *121*, 1399; c) O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751.
- [13] a) N. Goldberg, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 347; b) C. A. Schalley, G. Hornung, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 91.
- [14] P. Jutzi, R. Kroos, A. Müller, M. Penk, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 600.
- [15] P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* **1987**, *6*, 1.
- [16] Die Experimente wurden mit einem VG-ZAB/HF/AMD-604-Tandem-Massenspektrometer von BEBE-Konfiguration (B steht für magnetischen und E für elektrischen Sektor) durchgeführt.<sup>[17]</sup> Die gewünschten Ionen wurden durch Elektronenionisation (Elektronenenergie 70 eV) von über die Schubstange zugeführtem **1** erzeugt. Aufgrund der Konkurrenz von Verdampfung und Thermolyse von **1**, wurde die Probe mit ca.  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$  im Bereich von  $120$ – $180^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt, um maximale Ionenausbeuten zu erzielen.<sup>[18]</sup> Die Ionen einer kinetischen Energie von 8 keV wurden mittels B(1) und E(1) massenselektiert und die resultierenden Massenspektren durch Abstimmen von B(2) erhalten. Für die Stoßaktivierung wurde Helium bei 80 % Transmission (T) eingesetzt. In den NR-Experimenten<sup>[13, 17]</sup> wurden Xenon bzw. Helium für die Neutralisation (siehe Text) und Sauerstoff für die Reionisation verwandt (alle Gase, 80 % T). Zur Verbesserung der Signal/Rausch-Verhältnisse wurden mit Hilfe des AMD/Intectra-Datensystems 10–40 Spektren gemittelt.
- [17] C. A. Schalley, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1996**, *153*, 173.
- [18] D. Schröder, J. Müller, H. Schwarz, *Organometallics* **1993**, *12*, 1972.
- [19] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl. 1* **1988**, *17*.
- [20] a) P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. E. Szulejko, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* **1984**, *19*, 442; b) J. K. Terlouw, *Adv. Mass Spectrom.* **1989**, *11*, 984.
- [21] M. J. Polce, S. Beranová, M. J. Nold, C. Wesdemiotis, *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 1073.
- [22] M. D. Chen, J. T. Li, R. B. Huang, L. S. Zheng, C. T. Au, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *305*, 439.
- [23] Für All-Elektronen-Dichtefunktionalrechnungen wurde das Programm Turbomole 5.1<sup>[24]</sup> eingesetzt, wobei verschiedene  $C_5H_5P_6^+$ -Isomere untersucht wurden, die als Modell für  $Cp^*P_6^+$  angesehen werden. Die untersuchten Strukturen reichen vom  $Cp$ -substituierten  $P_6$ -Kation **2** mit Benzvalengerüst über eine Prismenstruktur **3** zum Dewar-Benzol-Derivat **4** und dem Benzolanalogen **5**. Auf allen theoretischen Niveaus ist **2** das stabilste Isomer. Auf dem B3LYP/TZVP-Niveau<sup>[25]</sup> ist **2** um  $9\text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $48\text{ kJ mol}^{-1}$  sowie  $75\text{ kJ mol}^{-1}$  stabiler als die isomeren Kationen **3**, **4** bzw. **5**.

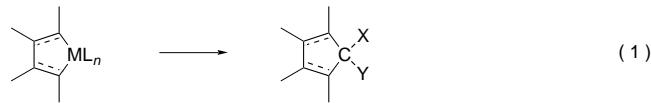


- [24] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [25] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.

## Die Umwandlung von Titanacyclen in Carbocyclen: ein vorteilhafter Syntheseweg zu Cyclopentadienolen\*\*

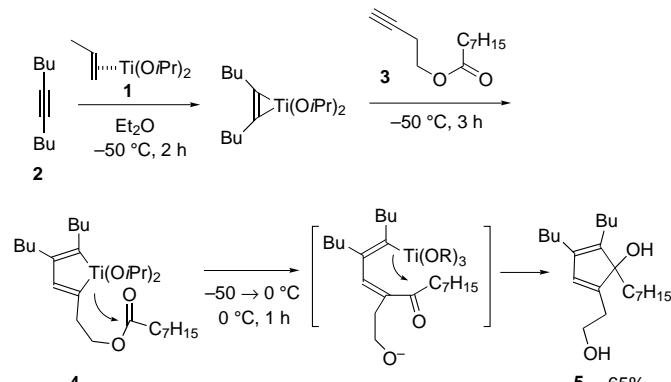
Hirokazu Urabe, Miho Narita und Fumie Sato\*

Fünfgliedrige Metallacyclen von Elementen der vierten Gruppe, wie sie in Gleichung (1) ( $M = Ti, Zr$ ) dargestellt sind, sind bekannt und auf einfache Weise zugänglich.<sup>[1]</sup> Die Umwandlung dieser Metallacyclen in Carbocyclen, in der Weise, daß das Metallatom schließlich gegen ein Kohlenstoffatom ausgetauscht wird, bietet eine attraktive Methode zum Aufbau fünfgliedriger Kohlenstoffringe. Die Bildung der entsprechenden Carbonylverbindung durch Umsetzung der Metallacyclen mit Kohlenmonoxid oder Isocyaniden<sup>[1–3]</sup> und die äquivalente Reaktion mit Triphosgen ( $O=C(OCCl_3)_2$ )<sup>[4]</sup> sind wohl der typischste und nützlichste Zugang zu dieser Reaktion [Gl. (1);  $ML_n = ZrCp_2, TiCp_2, Ti(OiPr)_2$ ;  $CXY = CO$ ]. Andere Varianten dieser Reaktion sind bemerkenswer-



terweise weniger breit anwendbar.<sup>[5]</sup> Wir berichten hier über einen neuen Zugang zu dieser Umsetzung, der von einem Titanacyclopentadien ausgeht.

Die Kupplung der Acetylene **2** und **3** mit  $[(\eta^2\text{-propen})Ti(OiPr)_2]$  **1**,<sup>[6, 7]</sup> das auf einfache Weise in situ aus  $[Ti(OiPr)_4]$  und  $iPrMgCl$  hergestellt wird,<sup>[8]</sup> führt bei niedrigen Temperaturen zum Titanacyclopentadien **4** (Schema 1).<sup>[7]</sup> Beim einfachen Aufwärmen des Reaktionsgemisches auf  $0^{\circ}\text{C}$  fand eine Tandem-Addition der beiden C-Ti-Bindungen in **4** an die



Schema 1.

[\*] Prof. Dr. F. Sato, Dr. H. Urabe, M. Narita  
Department of Biomolecular Engineering  
Tokyo Institute of Technology  
4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama  
Kanagawa 226–8501 (Japan)  
Fax: (+81)45-924-5826  
E-mail: fsato@bio.titech.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

Estergruppe im selben Molekül statt,<sup>[9, 10]</sup> wodurch das Cyclopentadienol **5** in guter Ausbeute erhalten wurde. Durch dieses einfache Verfahren wurde somit die oben erwähnte Umwandlung eines Metallacyclus zum Carbocyclus [Gl. (1)] ohne weitere Maßnahmen erzielt.

Die Anwendungsbreite dieser Umsetzung wird anhand der Daten in Tabelle 1 deutlich. Mit einem 1-Silyl-1-alkin wurde nur ein einziges Regioisomer gebildet, da die Kupplung der beiden verschiedenen Acetylene mit hoher Regioselektivität

Tabelle 1. Herstellung von Cyclopentadienolen.

Nr.	Substrat	Produkt	Ausb. [%]
1	Bu		49
2	Bu		65
3	SiMe <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		49
4	Bu		57
5	SiMe <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		54

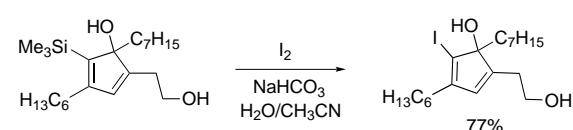
verläuft (Nr. 3 und 5). Obwohl die Reaktion in Gegenwart von niedervalentem Titan und/oder eines Grignard-Reagens durchgeführt wird, wurde eine Iodalkyleinheit im Edukt (Nr. 4 und 5) nicht angegriffen, und die gewünschten Iodalkycyclopentadienole, die geeignete Vorstufen für einen nachfolgenden Ringschluß sind (siehe unten), wurden ohne Ausbeuteverluste erhalten. Zusätzlich zur Synthese monocyclischer Verbindungen konnten ausgehend von Diinolestern auch Fünf- und Sechsring-anellierte Cyclopentadienole problemlos hergestellt werden (Tabelle 2).

Cyclopentadienole<sup>[11]</sup> sind interessante Zwischenprodukte für weitere Syntheseschritte, da bis zu fünf Kohlenstoffatome vollständig funktionalisiert werden können. Im folgenden werden einige Beispiele vorgestellt. So wurde ein Silylcyclopentadienol mit I<sub>2</sub> in Gegenwart von wäßrigem NaHCO<sub>3</sub> zum entsprechenden Ioddien umgesetzt (Schema 2), und Schema 3 zeigt eine Hydrierung mit nachfolgender Cyclisierung, wodurch direkt ein bicyclisches Tetrahydrofuran gebildet wird.

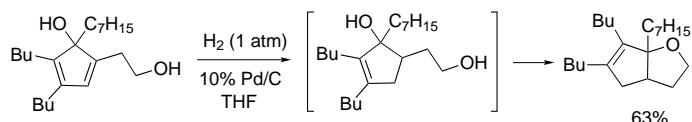
Die intramolekulare Carbometallierung<sup>[12]</sup> zur Dienoleinheit erwies sich als nützlich für die Herstellung kondensierter Ringsysteme (siehe Schema 4 und 5). Die Lithiierung des Iodalkyl-substituierten Substrats zuerst mit *n*BuLi (OH → OLi) und dann mit *t*BuLi (CH<sub>2</sub>I → CH<sub>2</sub>Li) führte zur regioselektiven Carbolithiierung des Dien und zur Eliminierung der Hydroxygruppe unter Bildung des bicyclischen Produkts (Schema 4). Im Falle einer bicyclischen Ausgangsverbindung

Tabelle 2. Herstellung von Cyclopentadienolen mit kondensierten Ringen.

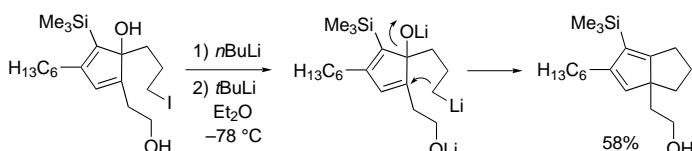
Nr.	Diinolester	Produkt	Ausb. [%]
1			70
2			56
3			51
4			76
5			85



Schema 2.

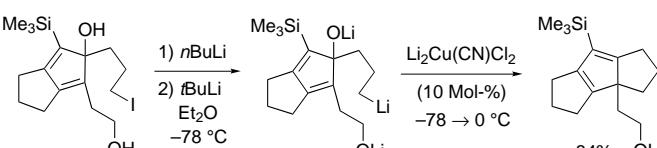


Schema 3.



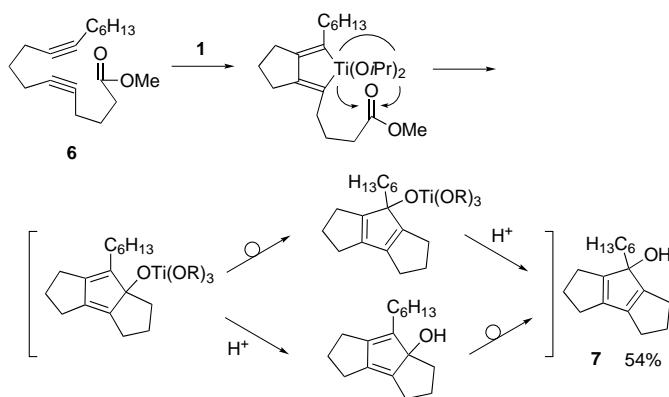
Schema 4.

war die obige Carbolithiierung unbefriedigend, doch unter Zusatz einer katalytischen Menge eines Kupfersalzes verließ die Reaktion glatt und wiederum mit hoher Regioselektivität zu einer einzigen tricyclischen Verbindung in hoher Ausbeute (Schema 5).



Schema 5.

Neben dem in Schema 5 dargestellten Syntheseweg kann auch die zuvor beschriebene, titangesteuerte Cyclisierung in noch zielgerichteterer Weise zur Herstellung tricyclischer Verbindungen eingesetzt werden. So führte die von **1** vermittelte Cyclisierung des offenkettigen Diinoats **6** in nur einem Reaktionsschritt zur tricyclischen Verbindung **7** (Schema 6). Die Positionen der Hydroxygruppe und der C-C-



Schema 6.

Doppelbindungen im entstehenden Cyclopentadienol **7** sind anders, als nach den Ergebnissen in Tabelle 1 und 2 zu erwarten war. Dies ist sehr wahrscheinlich auf eine Isomerisierung vor oder während der Aufarbeitung zurückzuführen.

Die hier beschriebene Reaktion ist ein Beispiel für die einfache Umwandlung von Titanacyclopentadienen in Cyclopentadienole, deren Synthese auf anderen Wegen sehr langwierig ist. Der Aufbau kondensierter bi- oder tricyclischer Systeme gelang durch Tandem-Cyclisierung<sup>[9]</sup> von Bisacetylen-Substraten und basiert ebenfalls auf der Bildung von Cyclopentadienolen. Die sehr niedrigen Kosten des Titanreagens sowie die Einfachheit des Laborverfahrens ermutigen zu weiteren Anwendungen der vorliegenden Methode in der organischen Synthese.<sup>[13]</sup>

### Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift (Nr. 1 in Tabelle 2): Eine gerührte Lösung von Pentadeca-3,8-diinylpropionat (30 mg, 0.109 mmol) und  $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4]$  (0.039 mL, 0.131 mmol) in Diethylether (1.5 mL) wurde unter Argon bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $i\text{PrMgCl}$  (1.54 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 0.170 mL, 0.262 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min gerührt. Danach wurde die Lösung in 30 min auf  $-50^\circ\text{C}$  erwärmt und 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde die Lösung auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt und weitere 10 min gerührt. Die Reaktion wurde dann durch Zugabe von wässriger 1N HCl bei  $0^\circ\text{C}$  abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit wässriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zu einem Öl eingeengt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (vorbehandelt mit 5%  $\text{NEt}_3$  in Hexan; Laufmittel: Diethylether/Hexan mit einer geringen Menge an  $\text{NEt}_3$ ) gereinigt und gab 3-Ethyl-2-hexyl-4-(2-hydroxyethyl)-1,4-bicyclo[3.3.0]octadien-3-ol (22 mg, 70%) als farbloses Öl, das durch IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse vollständig charakterisiert wurde.

Eingegangen am 13. Juli 1999 [Z13723]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3516–3518

**Stichwörter:** Alkine • Cyclisierungen • Cyclopentadiene • Metallacylen • Titan

- [1] Übersichtsartikel: S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1047–1058; E. Negishi in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1163–1184; R. D. Broene, S. L. Buchwald, *Science* **1993**, *261*, 1696–1701; E. Negishi, T. Takahashi, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 124–130; M. Maier in *Organic Synthesis Highlights II* (Hrsg.: H. Waldmann), VCH, Weinheim, **1995**, S. 99–113; A. Ohff, S. Pulst, C. Lefeber, N. Peulecke, P. Arndt, V. V. Burkhalov, U. Rosenthal, *Synlett* **1996**, 111–118; E. Negishi, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 755–769.
- [2] O. Geis, H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 955–958; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 911–914; S. C. Berk, R. B. Grossman, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8593–8601; F. A. Hicks, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11688–11689; J. Barluenga, R. Sanz, F. J. Fañanás, *Chem. Eur. J.* **1997**, 1324–1336; T. Takahashi, S. Huo, R. Hara, Y. Noguchi, K. Nakajima, W.-H. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1094–1095.
- [3] H. Urabe, T. Hata, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4261–4264; H. Urabe, T. Takeda, D. Hideura, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11295–11305.
- [4] Z. Zhao, Y. Ding, G. Zhao, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9285–9291.
- [5] Um diese Reaktion herbeizuführen, werden bisweilen die zuvor erwähnten Metallacylen mit einem Element der 4. Gruppe zu anderen geeigneten Organometall-Zwischenprodukten transmetalliert (üblicherweise mit einem Kupferreagens): Y. Liu, B. Shen, M. Kotora, T. Takahashi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 966–968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 949–951; M. Kotora, C. Xi, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4321–4324. Eine alternative, schrittweise Reaktionsfolge unter Verwendung bishalogenierter Zwischenprodukte, die durch Halogenolyse der Metallacylen einfach erhältlich sind, ist ebenfalls beschrieben worden: E. Negishi, S. Ma, T. Sugihara, Y. Noda, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1922–1923.
- [6] H. Urabe, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6756–6757; S. Yamaguchi, R.-Z. Jin, K. Tamao, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 10060–10062; H. Urabe, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1245–1255; H. Urabe, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1999**, *57*, 492–502.
- [7] T. Hamada, D. Suzuki, H. Urabe, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7342–7344.
- [8] F. Sato, H. Urabe, S. Okamoto, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1998**, *56*, 424–432.
- [9] Übersicht über Tandemreaktionen: R. A. Bunce, *Tetrahedron* **1995**, *48*, 13103–13159; P. J. Parsons, C. S. Penkett, A. J. Shell, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 195–206.
- [10] Die intramolekulare Addition von Alkenyltitanspezies an Ester unter Bildung von Ketonen wurde beschrieben: S. Okamoto, A. Kasatkina, P. K. Zubaidha, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2208–2216; H. Urabe, K. Suzuki, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10014–10027.
- [11] Neuere Berichte über die Synthese von Cyclopentadienolen und verwandten Cyclopentadienylaminen: S. H. Hong, Y. K. Chung, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4843–4846; L. G. Quan, V. Gevorgyan, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3545–3546; R. Aumann, A. G. Meyer, R. Fröhlich, *Organometallics* **1996**, *15*, 5018–5027.
- [12] B. J. Wakefield, *Organolithium Methods*, Academic Press, London, **1988**, S. 53; B. H. Lipshutz, S. Sengupta, in *Organic Reactions*, Vol. 41 (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, New York, **1992**, S. 135–631.
- [13] Kondensierte fünf- und sechsgliedrige Ringe findet man häufig in Naturstoffen. Übersichtsartikel über die Synthese von Polychinanen: G. Mehta, A. Srikrishna, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 671–719; V. Singh, B. Thomas, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 3647–3692; Übersichtsartikel über die Synthese von Hydrindanringen: P. Jankowski, S. Marczak, J. Wicha, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12071–12150.