

Zinnfreie Radikalchemie unter Nutzung des „Persistent Radical Effect“^{**}

Armido Studer*

Organische Zinnverbindungen haben mittlerweile einen hohen Stellenwert in der organischen Synthese erlangt.^[1] Ihre Giftigkeit stellt jedoch ein großes Problem dar. Zudem lassen sich zinnorganische Nebenprodukte oft nur sehr schwer vom gewünschten Produkt abtrennen. Darum finden die Zinnorganyle praktisch kaum Anwendung zur Synthese von Arzneimitteln. Es erstaunt daher nicht, dass sich verschiedene Arbeitsgruppen des „Zinn-Problems“ angenommen haben.^[2] Im Folgenden berichten wir über neue zinnfreie radikalische Cyclisierungen unter Nutzung des „Persistent Radical Effects“ (PRE).

Der PRE^[3, 4] ist ein generelles Prinzip zur Erklärung der hochselektiven Bildung des Kreuzkupplungsprodukts R¹-R² aus einem langlebigen (persistennten) Radikal R¹ und einem kurzlebigen Radikal R². Dabei müssen die beiden Radikale gleichzeitig und in gleichen Mengen gebildet werden. Die Anreicherung der persistennten Spezies R¹ gegenüber dem kurzlebigen Radikal R² aufgrund der Homokupplung oder Disproportionierung des letzteren führt zur hochselektiven Kreuzkupplung. Der PRE wurde bereits vereinzelt in der organischen Synthese eingesetzt^[3, 5] und ist sehr wichtig in der Polymerchemie (stable free radical polymerization, SFRP).^[6]

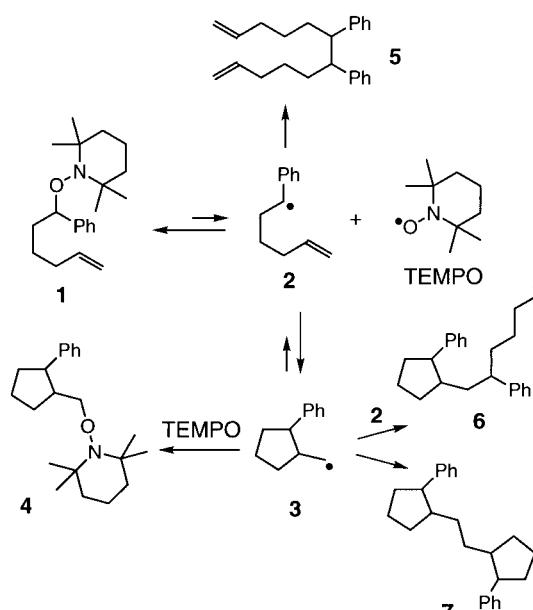
In Schema 1 ist eine Anwendung des PRE in einer radikalischen 5-exo-Cyclisierung unter Verwendung des persistenten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl(TEMPO)-Radikals vorgeschlagen. Es ist bekannt, dass die C-O-Bindung in α -phenylsubstituierten Alkoxyaminen, die sich von TEMPO ableiten (wie z. B. **1**), beim Erhitzen homolytisch gespalten wird.^[6, 7] C-O-Bindungshomolyse in **1** liefert das persistente TEMPO-Radikal und das transiente Radikal **2**,^[6–10] welches mit TEMPO zu **1** rückreagiert oder in einer 5-exo-Cyclisierung (die 6-endo-Cyclisierung wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit im Schema 1 weggelassen) zum Radikal **3** weiterreagieren kann. Irreversible^[7] Kupplung von **3** mit TEMPO führt zu **4**. Aufgrund der niedrigen Konzentration an TEMPO während der Isomerisierung^[6b] sollte **3** langlebig und die Cyclisierung von **2** zu **3** reversibel sein.^[11] Aufgrund des PRE sollten die Kupplungsprodukte **5**–**7**, die aus den transienten Radikalen **2** und **3** hervorgehen, nur in kleinen Mengen gebildet werden. Die Isomerisierung sollte daher nahezu quantitativ ablaufen.^[4]

[*] Dr. A. Studer

Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule
ETH-Zentrum
Universitätstraße 16, 8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1144
E-mail: studer@org.chem.ethz.ch

[**] Prof. Dieter Seebach danke ich für finanzielle Unterstützung, Prof. Hanns Fischer für wertvolle Diskussionen, Dr. Sylvain Marque für die Durchführung der ESR-Experimente und Dr. Volker Gramlich für die Röntgenstrukturanalyse sowie Christian Wetter und Elisabeth Baier für die Durchführung einiger Experimente.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

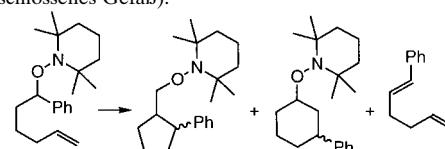


Schema 1. Radikalische 5-exo-Cyclisierung unter Verwendung des persistenten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl(TEMPO)-Radikals.

Es wurde bereits gezeigt, dass entartete (degenerierte) radikalische Reaktionen (wie die reversible C-O-Bindungshomolyse in unserer Isomerisierung) potentielle Nebenreaktionen bei langsamem Cyclisierungen über die Rückbildung des Eduktes unterdrücken können,^[5b] was ein zusätzlicher positiver Aspekt dieses Systems ist.

Als Modellverbindung zur Untersuchung des oben angeführten Konzepts wurde das Alkoxyamin **1** gewählt, welches sich leicht aus 1-Brom-1-phenyl-5-hexen und dem Ca-Alkoholat (2 Äquiv.) von 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin herstellen lässt (THF, Rückfluss, 14 h, 80%).^[12, 13] Die in Schema 1 dargestellte Isomerisierung wurde unter verschiedenen Bedingungen getestet (Tabelle 1). In *tert*-Butylbenzol und in *N,N'*-Dimethylpropylenharnstoff (DMPU) konnte die gewünschte Isomerisierung nicht beobachtet werden (Nr. 1

Tabelle 1. Isomerisierung von **1** unter verschiedenen Bedingungen (130–132 °C, geschlossenes Gefäß).



Nr.	Lösungsm.	Konz. [M]	t [h]	4 [%]	8 [%]	9 [%]
1	<i>t</i> BuPh	0.1	22	< 2 ^[a]	< 2 ^[a]	20
2	DMPU	0.1	14	< 2 ^[a]	< 2 ^[a]	< 2 ^[a]
3	DMF	0.1	16	56	10	< 2 ^[a]
4	<i>t</i> BuOH	0.1	16	n.b. ^[b]	n.b. ^[b]	< 2 ^[a]
5	<i>t</i> BuOH	0.01	36	n.b. ^[c]	n.b. ^[c]	< 2 ^[a]
6	<i>t</i> BuOH	0.01	24 ^[d]	53	10	< 2 ^[a]
7	<i>t</i> BuOH	0.02	24 ^[d]	70	13	2

[a] Im 300-MHz-¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts wurden keine Signale der entsprechenden Verbindung beobachtet. [b] Nach 16 h wurden noch 62 % des Edukts detektiert. **4** und **8** wurden nicht isoliert. [c] Nach 36 h wurden noch 10 % des Edukts nachgewiesen. **4** und **8** wurden nicht isoliert. [d] 10 % CSA wurde zugegeben.

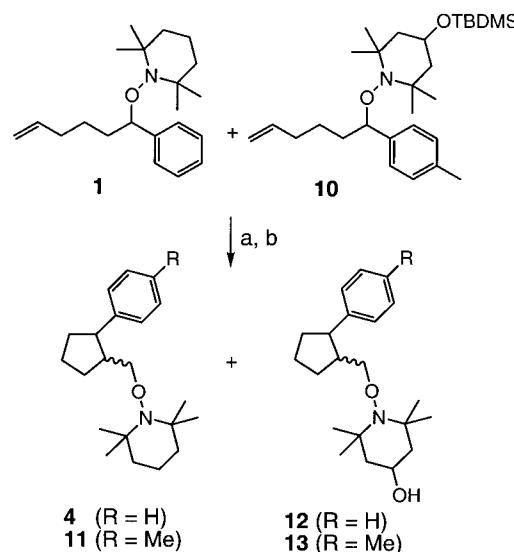
und 2). In DMF wurde nach 16 h vollständiger Umsatz erzielt. Der Cyclus **4** (*trans:cis* = 2.5:1, 56 %)^[14] und das entsprechende 6-*endo*-Produkt **8** (*trans:cis* = 1:1, 10 %) konnten in guten Ausbeuten isoliert werden (Nr. 3). Es zeigte sich, dass die Isomerisierung in *t*BuOH zwar sauberer, jedoch langsamer abläuft (Nr. 4), und dass die Variation der Konzentration (0.1 M → 0.01 M) keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktion hat (Nr. 5). Die Reaktionszeit konnte durch Zugabe von Camphersulfonsäure (CSA)^[15] verkürzt werden (Nr. 6). Das beste Resultat wurde bei einer Konzentration von 0.02 M unter Zugabe von 10% CSA erzielt (Nr. 7). Die Isomerisierungsprodukte wurden in 83% Ausbeute isoliert.^[16] Als Nebenprodukt wurde das Olefin **9** (2%) erhalten.

Es ist bekannt, dass Reaktionen von Nitroxiden mit C-Radikalen lösungsmittelabhängig sind, wobei in polar protischen Lösungsmitteln niedrigere Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet wurden.^[17] Auch die entsprechende Bindungshomolyse ist in polaren Lösungsmitteln schneller.^[18] Diese synergistischen Effekte^[6b] führen wahrscheinlich zu der Beschleunigung, die bei der Isomerisierung unter Verwendung von polaren Lösungsmitteln auftritt.

Ein ionischer Mechanismus (C-O-Heterolyse) bei der Isomerisierung kann ausgeschlossen werden, da effiziente kationische Cyclisierungen in *t*BuOH sehr unwahrscheinlich sind. Um die radikalische Natur des Prozesses zu beweisen, wurden zusätzlich ESR-Experimente durchgeführt. Eine entgaste Probe von **1** in *t*BuOH/*t*BuPh (1/1) wurde dabei in Anwesenheit eines C-Radikalfängers (2,2,10,10-Tetraperdeuteromethylisoindolin-¹⁵N-oxyl, 10 Äquiv.) auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Die Entwicklung des ESR-Signals des gebildeten TEMPO-Radikals wurde durch Continuous-Wave(CW)-ESR-Spektroskopie verfolgt.^[19] Nahezu 100% TEMPO wurden dabei gebildet, was klar zeigt, dass der C-O-Bindungsbruch unter den angewendeten Bedingungen homolytisch erfolgt.

Des Weiteren wurden Kreuzungsexperimente durchgeführt. Eine äquimolare Mischung aus den Alkoxyaminen **1** und **10** wurde unter den optimierten Bedingungen isomerisiert. Nach Desilylierung und Reinigung wurden die Alkoxyamine **4** (19%), **11** (19%), **12** (16%) und **13** (16%) isoliert (Schema 2).^[20] Aus der „Durchmischung“ der Markierungen kann gefolgert werden, dass die Isomerisierungen nicht in einem Lösungsmittelkäfig ablaufen.

Um die Anwendungsbreite der Isomerisierung zu untersuchen, wurden die Alkoxyamine **14a–j** (Variation des Substituenten R, Tabelle 2) den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen unterworfen.^[21–23] Das Bromid **14a** lieferte dabei das 5-*exo*-Produkt **15a** (*trans:cis* = 2.7:1)^[24] in 71% Ausbeute sowie **16a** (8%, Nr. 1). Bei der Isomerisierung von **14b** wurden 10% **17b** gebildet, und die Produkte **15b** und **16b** konnten in 54% Ausbeute isoliert werden (**15b:16b** = 5.8:1, Nr. 2). Die Isomerisierungen verliefen auch mit den Heteroaralen **14c** und **14d** glatt (Nr. 3 und 4). Bei der Umsetzung von **14e** trat das 6-*endo*-Produkt nicht auf und **15e** wurde in 67% Ausbeute isoliert (d.r. = 1:1, Nr. 5). Das Nebenprodukt **17e** wurde zu 10% gebildet. Die Isomerisierung des Nitrils **14f** lieferte das 5-*exo*-Produkt **15f** in 61% Ausbeute sowie **16f** (7%, Nr. 6). Kein Umsatz wurde für **14g** (R = H), **14h** (R = Me) und **14i** (R = SPh) beobachtet. Wahrscheinlich ist



Schema 2. Kreuzungsexperiment mit einer äquimolaren Mischung aus den Alkoxyaminen **1** und **10**. a) *t*BuOH (0.02 M), 130 °C, 10% CSA, 24 h; b) TBAF, THF. TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid; TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

	R	Verb.
14	4-BrC ₆ H ₄	a
	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	b
	2-Thienyl	c
	2-Pyridyl	d
	<i>t</i> BuO ₂ C	e
	NC	f
	H	g
	Me	h
	PhS	i
	PhSO ₂	j
16		
17		

Tabelle 2. Isomerisierung von **14a–f** unter optimierten Bedingungen (*t*BuOH, 0.02 M, 24 h, 130–132 °C, 10% CSA, geschlossenes Gefäß). Die Ausbeuten beziehen sich auf chromatographisch (SiO₂) gereinigte Verbindungen.

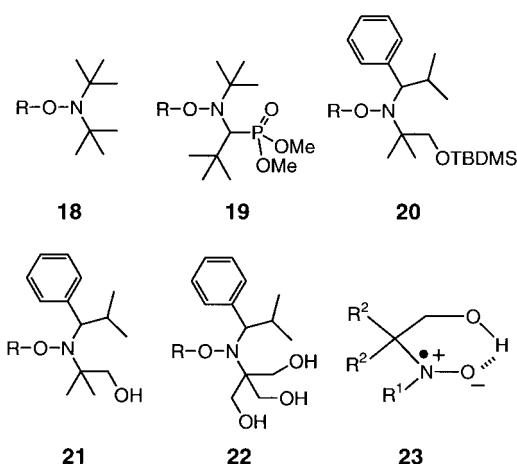
Nr.	Edukt	15 [%]	d.r.(15) (<i>trans:cis</i>)	16 [%] ^[a]	17 [%]
1	14a	71	2.7:1	8	< 2 ^[b]
2	14b	46	2.8:1	8	10
3	14c	67	2.1:1	11	5
4	14d	57	1.6:1	12	5
5	14e	67	1:1	< 2 ^[b]	10
6	14f	61	1.1:1 ^[c]	7	< 2 ^[b]

[a] Das 6-*endo*-Produkt wurde als 1:1-Diastereomerenmischung gebildet.

[b] Im 300-MHz-¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes wurden keine Signale der entsprechenden Verbindung beobachtet. [c] Die relative Konfiguration der beiden Isomere wurde nicht zugeordnet.

die C-O-Bindung in **14g–i** zu stark, um homolytisch gespalten zu werden.^[7] Beim Erhitzen des Sulfons **14j** trat ausschließlich die Eliminierung von PhSO₂H ein.

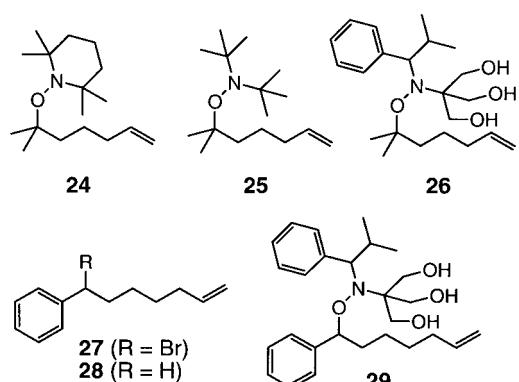
Daraufhin wurde die Isomerisierung der Alkoxyamine **18–22** (R = 1-Phenyl-5-hexenyl, Variation des Nitroxids) unter-



sucht.^[25–28] Die Reaktionen wurden jeweils in *t*BuOH (0.02 M) mit oder ohne Zugabe von CSA (10%) bei 130 °C durchgeführt. Der Erfolg der Reaktion hängt von der C–O-Bindungsenergie ab (siehe oben), welche mit der Reaktionsdauer korrelieren sollte. Die kürzeste Reaktionszeit (3 h) wurde dabei für **18** erhalten. Diese Beschleunigung im Vergleich zur Isomerisierung von **1** (24 h mit CSA) ist nicht erstaunlich, da über die schwache C–O-Bindung der von *Di-tert*-Butylnitroxid abgeleiteten Alkoxyamine bereits berichtet wurde.^[18] Zur vollständigen Isomerisierung von **19** wurden 4.5 h benötigt. Die Zugabe von CSA führte sowohl bei **18** als auch bei **19** zu Zersetzungprodukten.

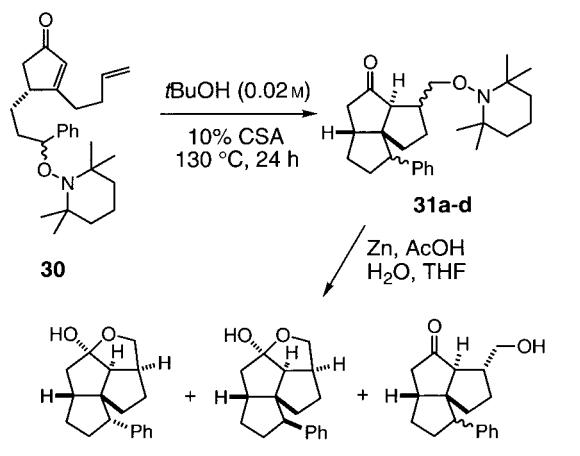
Ingold und Beckwith zeigten, dass Nitroxide über *intermolekulare* H-Brücken stabilisiert werden können.^[17] Dieser Arbeit folgend, haben wir uns entschieden, neue Nitroxide herzustellen, die *intramolekulare* H-Brücken bilden können (**23**).^[29] Zusätzlich zur Erniedrigung der Reaktivität gegenüber C-Radikalen sollte die Bildung der H-Brücke auch die Geschwindigkeit der C–O-Bindungshomolyse beeinflussen (später Übergangszustand). Tatsächlich wurden bei der Isomerisierung von **21** kürzere Reaktionszeiten (7 h; 12 h ohne CSA) als beim entsprechenden silylierten Derivat **20** (16 h mit CSA) gemessen. Beim Triol **22** war der Umsatz der Reaktion bereits nach 4 h vollständig (9 h ohne CSA).

Alkoxyamine, die sich von tertiären Alkylradikalen und kommerziell erhältlichen Nitroxiden ableiten, können nicht isomerisiert werden. So reagiert **24** nicht und bei **25** trat vollständige Zersetzung ein. Das Triol **26** konnte allerdings in



52 % Ausbeute isomerisiert werden.^[30] Es wurde auch eine langsame 6-*exo*-Cyclisierung eines stabilen sekundären Radikals untersucht. Die Umsetzung von **27** unter konventionellen Zinnhydrid-Bedingungen (1.2 Äquiv., Spritzenpumpe, 7 h, 0.1 M) lieferte nur 11 % des Cyclisierungsproduktes neben dem Dehalogenierungsprodukt **28**. Das Alkoxyamin **29** gab das entsprechende Isomerisierungsprodukt hingegen in 48 % Ausbeute. Ein weiterer Vorteil gegenüber Zinnhydrid-vermittelten Cyclisierungen, wo die cyclisierten Radikale reduziert werden, ist die Tatsache, dass die cyclisierten Radikale bei den Alkoxyamin-Isomerisierungen funktionalisiert (→ geschützte Alkohole) werden.

Um das Potential der neuen Methode aufzuzeigen, wurde eine radikalische Kaskadenreaktion durchgeführt (Schema 3). Das Enon **30**^[31] wurde dabei glatt zum Tricyclus **31** isomerisiert (78%, vier Stereoisomere).^[32] Eine N–O-Bindungsspaltung mit Zn in AcOH/THF/H₂O (3/1/1) lieferte die Halbacetale **32a** und **b** (40%) und die Alkohole **33a** und **b** (13%). Die relative Konfiguration des Hauptisomers **32a** wurde röntgenstrukturanalytisch zugeordnet.^[33]



Schema 3. Radikalische Kaskadenreaktion.

Die von uns entwickelte zinnfreie Radikalchemie kann somit effizient zum Aufbau von geschützten cyclischen Alkoholen eingesetzt werden.

Eingegangen am 4. November 1999 [Z 14261]

- [1] A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**; D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 417; D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 489.
- [2] P. A. Baguley, J. C. Walton, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3272; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3072.
- [3] B. E. Daikh, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2938.
- [4] H. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3925; D. Rüegge, H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.* **1989**, *21*, 703; T. Kothe, S. Marque, R. Martschke, M. Popov, H. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 1553.
- [5] a) Frühere Arbeiten sind in Lit. [3] zitiert. Siehe auch: D. C. Harrowven, G. Pattenden, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 243; B. Giese, P. Erdmann, T. Göbel, R. Springer, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4545; B. P. Branchaud, G.-X. Yu, *Organometallics* **1993**, *12*, 4262; J. Hartung, B. Hertel, F. Trach, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1178; P. A. Macfaul, I. W. C. E. Arends, K. U. Ingold, D. D. M. Wayner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 135; A. Bravo, H.-R. Bjorsvik, F. Fontana, L. Liguori, F. Minisci, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3849; T. Kothe, R. Martschke, H. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 503. b) Entartete Reaktionen zur

- Unterdrückung von Nebenreaktionen: B. Quiclet-Sire, S. Zard, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 645.
- [6] a) D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli, US-A 4,581,429, **1985**; M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, 26, 2987; C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11314; C. J. Hawker, *Trends Polym. Sci.* **1996**, 4, 183; b) H. Fischer, *Macromolecules* **1997**, 30, 5666.
- [7] M. V. Ciriano, H.-G. Korth, W. B. van Scheppingen, P. Mulder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6375.
- [8] Die heterolytische O-N-Bindungsspaltung ist bei α -acylsubstituierten Alkoxyaminen unter sauren Bedingungen möglich: W. G. Skene, T. J. Connolly, J. C. Scaiano, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7297.
- [9] Eine homolytische O-N-Bindungsspaltung in phenylsubstituierten, aus TEMPO hergestellten Alkoxyaminen wurde nicht beobachtet.^[7] Die O-N-Bindung ist stärker als die C-O-Bindung von PhCH₂-TEMPO (BDE(C-O): 32 kcal mol⁻¹;^[7] BDE(O-N) ≈ 53 kcal mol⁻¹^[10]). Bei gespannten cyclischen Alkoxyaminen ist eine N-O-Homolyse möglich: F. M. Cordero, I. Barile, F. De Sarlo, A. Brandi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 6657, zit. Lit.
- [10] H. G. Aurich, *Nitrones, Nitronates and Nitroxides* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**.
- [11] H. Pines, N. C. Shi, D. B. Rosenfeld, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 2255; C. Walling, A. Cioffari, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6064.
- [12] Das Ca-Alkoholat wurde durch Zugabe von 1 Äquiv. des Calciumsalzes von L-Ascorbinsäure-Dihydrat zu einer Suspension von TEMPO in H₂O hergestellt.^[13]
- [13] C. J. Hawker, G. G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devonport, *Macromolecules* **1996**, 29, 5245.
- [14] Die Zuordnung der relativen Konfiguration erfolgte nach Überführung von **4** in den entsprechenden bekannten Alkohol (Zn, AcOH, H₂O, THF).
- [15] CSA wurde bereits als Additiv in radikalischen Polymerisationen verwendet: M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, M. Saban, *Macromolecules* **1994**, 27, 7228; P. G. Odell, R. P. N. Veregin, L. M. Michalak, D. Brousseau, M. K. Georges, *Macromolecules* **1995**, 28, 8453; R. P. N. Veregin, P. G. Odell, L. M. Michalak, M. K. Georges, *Macromolecules* **1996**, 29, 4161; M. V. Baldovi, N. Mohtat, J. C. Scaiano, *Macromolecules* **1996**, 29, 5497; T. J. Conolly, J. C. Scaiano, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1133.
- [16] 1,2,3,3a,8,8a-Hexahydrocyclopent[a]inden^[11] wurde nur in sehr kleinen Mengen (< 2 %) gebildet.
- [17] A. L. J. Beckwith, V. W. Bowry, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4983.
- [18] G. Moad, E. Rizzardo, *Macromolecules* **1995**, 28, 8722.
- [19] Die ESR-Experimente wurden bei Prof. Hanns Fischer an der Universität Zürich durchgeführt. Aus praktischen Gründen wurde dabei tBuOH/tBuPh (1/1) als Lösungsmittel verwendet. Zur Kontrolle wurde die Isomerisierung deshalb auch im größeren Maßstab unter den ESR-Bedingungen durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Reaktion in tBuOH/BuPh (1/1) zwar ebenfalls glatt, aber langsamer abläuft. Einzelheiten zu den Experimenten: S. Marque, C. Le Mercier, P. Tordo, H. Fischer, *Macromolecules*, eingereicht.
- [20] Die 6-endo-Produkte wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in Schema 2 weggelassen. Ähnliche Kreuzungsexperimente bei Polymerisationen: C. J. Hawker, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 373.
- [21] Die Alkoxyamine **14a–d** wurden in Analogie zu **1** hergestellt (23–33 %, nicht optimiert). Der Ester **14e** wurde durch Oxidation des entsprechenden Li-Enolates mit CuCl₂ in Gegenwart von TEMPO hergestellt (59%).^[22] Das Nitril **14f** wurde durch Deprotonierung (Lithiumdiisopropylamid, LDA) von 6-Cyan-1-hexen und anschließende Zugabe einer Suspension von CuCl₂ und TEMPO in THF bei –78 °C erhalten (67 %). Das Olefin **14g** lässt sich aus 6-Iod-1-hexen, Mg und TEMPO herstellen (61 %).^[13] Die Umsetzung von 6-Iod-1-hepten mit TEMPO (6 Äquiv.) und (Me₃Si)₃SiH (4 Äquiv.) in siedendem Benzol (0.1 M) lieferte **14h** (97 %). Der Thioether **14i** wurde aus dem entsprechenden Chlorid^[23] in Analogie zu **1** hergestellt. Das Sulfon **14j** lässt sich aus Phenyl(5-hexenyl)sulfon durch Deprotonierung (LDA) und anschließende Oxidation (CuCl₂) in Gegenwart von TEMPO erhalten (36 %).
- [22] R. Braslav, L. C. Burrill II, M. Siano, N. Naik, R. K. Howden, L. K. Mahal, *Macromolecules* **1997**, 30, 6445.
- [23] D. L. Tuleen, T. B. Stephens, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 31.
- [24] Die relative Konfiguration von **15a–d** wurde in Analogie zu der von **4** zugeordnet.
- [25] Die Olefine **18–22** wurden aus 1-Brom-1-phenyl-5-hexen und den entsprechenden geschützten Nitroxiden (*tert*-Butyldimethylsilyl(TBDMS)-Schutzgruppe für **20**^[26] und Orthoester-Schutzgruppe für das Triol **22** (d.r.=1:1, siehe Hintergrundinformationen)) unter Verwendung eines Cu^I-Katalysators hergestellt.^[27] Das Phosphonat **19** (d.r.=1:1) wurde aus dem entsprechenden Nitroxid^[28] analog hergestellt. Bei den Isomerisierungen von **18–22** wurden die Cyclisierungsprodukte jeweils in hohen Ausbeuten (>60 %) gebildet (5-exo und 6-endo).
- [26] Während unserer Studien wurden ähnliche Alkoxyamine als Initiatoren für Polymerisationen vorgeschlagen: D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslav, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3904. Diese Nitroxide wurden analog hergestellt.
- [27] K. Matyjaszewski, B. M. Woodworth, X. Zhang, S. G. Gaynor, Z. Metzner, *Macromolecules* **1998**, 31, 5955.
- [28] S. Grimaldi, J.-P. Finet, A. Zeghdoufi, P. Tordo, D. Benoit, Y. Gnanou, M. Fontanille, P. Nicol, J.-F. Pierson, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1997**, 38, 651.
- [29] Über intramolekulare H-Brücken in Nitroxiden wurde bereits berichtet: E. G. Janzen, J. I-Ping Liu, *J. Magn. Reson.* **1973**, 9, 510.
- [30] Aufgrund der komplexen Spektren konnte das 5-exo/6-endo-Verhältnis nicht eindeutig bestimmt werden.
- [31] Die Synthese von **30** (d.r.=1:1, racemisch) ist in den Hintergrundinformationen beschrieben.
- [32] D. P. Curran, S.-C. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1106; A. Matzeit, H. J. Schäfer, C. Amatore, *Synthesis* **1995**, 1432.
- [33] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-137891“ 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).

Ein dreieckiger, gemischtvalenter Cu^{II}Cu^ICu^I-Cluster auf der Basis eines 2-Chinolyl-2,2'-dipyrrolylmethan-Tripodliganden**

Jun-ichiro Setsune,* Tatsuo Yokoyama,
Setsuo Muraoka, Hong-wei Huang und Takeshi Sakurai

Dreikernige Kupferkomplexe gewinnen als Modelle für die aktiven Zentren in kupferhaltigen Oxidasen zunehmend an Bedeutung.^[1, 2] Komplexe dreieckiger Cu₃-Cluster mit C_{3v}-

[*] Prof. Dr. J. Setsune, T. Yokoyama, S. Muraoka
Department of Chemistry, Faculty of Science
and
Graduate School of Science and Technology, Kobe University
Nada, Kobe 657-8501 (Japan)
Fax: (+81) 78-803-5770
E-mail: setsunej@kobe-u.ac.jp

Dr. H.-w. Huang, Prof. Dr. T. Sakurai⁺
Graduate School of Natural Science and Technology
Kanazawa University, Kanazawa 920-1192 (Japan)

[+] EPR-Untersuchungen

[**] Diese Arbeit wurde durch Fördermittel für wissenschaftliche Forschung (Förder-Nr. 11136230) vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur unterstützt. Wir danken S. Nomura (IMS, Okazaki) für die FAB-MS-Untersuchungen und M. Nishinaka (Kobe University) für die Elementaranalysen.