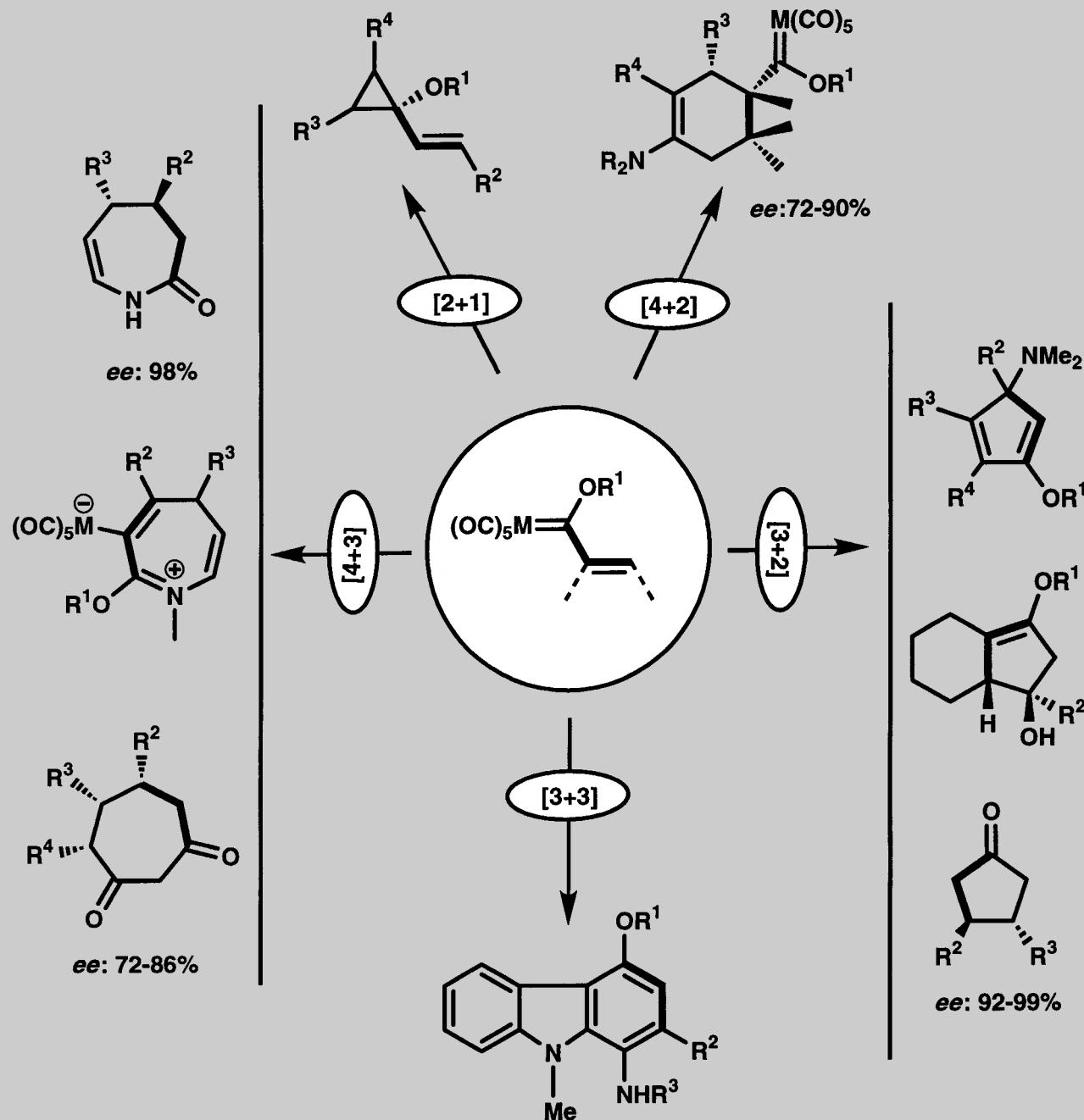


**α,β -Ungesättigte Fischer-Carben-Komplexe —
vielseitige Werkzeuge für die organische Synthese**



Mehr über diese Reaktionsvielfalt
erfahren Sie auf den folgenden Seiten.

Fünf- und Siebenringe aus Alkenyl(methoxy)carbenkomplexen und Methylketon-Enolaten**

José Barluenga,* Jorge Alonso, Félix Rodríguez und
Francisco J. Fañanás

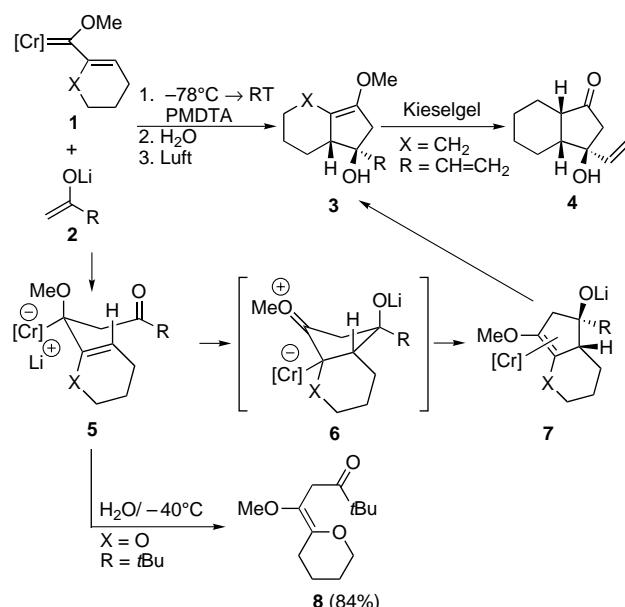
Professor Heinz Hoberg zum 75. Geburtstag gewidmet

Fischer-Carbenkomplexe haben sich als wertvolle Synthesebausteine in der organischen Synthese etabliert;^[1] vor allem für den Aufbau von Ringsystemen haben sie sich als nützlich erwiesen.^[2] So führt die formale [3+2]-Cycloaddition von α,β -ungesättigten Carbenkomplexen an Siloxy-substituierte 1,3-Diene,^[3] elektronenarme Olefine,^[4] Alkine^[5] oder Enamine^[6] zu funktionalisierten fünfgliedrigen Carbocyclen. Dagegen liefert die formale [4+3]-Cycloaddition von α,β -ungesättigten Carbenkomplexen an 1,3-Diene,^[7] 1-Azadiene^[8] oder 2-Aza-diene^[9] funktionalisierte siebengliedrige Ringe.

In einigen Fällen diente eine Domino-Cyclopropanierung/Cope-Umlagerung^[7, 9] als Erklärung für den letzteren Cyclisierungstyp, doch konnten wir zeigen, dass dieser Prozess über einen nucleophilen Angriff am Carben-Kohlenstoffatom verläuft, woran sich eine Cyclisierung anschließt, die durch eine 1,2-M(CO)₅-Verschiebung initiiert wird.^[8] Darüber hinaus addieren Lithiumenolate in einer Michael-Reaktion an α,β -ungesättigte Carbenkomplexe,^[10] und nur ein Beispiel ist bekannt, bei dem das Lithiumenolat von Aceton mit Vinylcarbenkomplexen durch nucleophilen 1,2-Angriff reagiert, wobei α,β -ungesättigte Ketone erhalten werden.^[10a] Dies war für uns Anlass genug, die Reaktion von α,β -ungesättigten Carbenkomplexen mit Methylketon-Enolaten näher zu untersuchen. Hier berichten wir über einen neuen diastereoselektiven Zugang zu fünf- und siebengliedrigen Carbocyclen unter sehr milden Reaktionsbedingungen.

Die Behandlung von Alkenylcarbenpentacarbonylkomplexen **1** mit Methylketon-Enolaten **2** in THF ($-78^{\circ}\text{C} \rightarrow$ Raumtemperatur) führte nach Hydrolyse und Metall-Dekomple-xierung in niedrigen Ausbeuten zu Cyclopentenolderivaten **3**. Wurden aber drei Äquivalente *N,N,N',N',N'*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) zur Mischung gegeben, so wurden die Produkte **3** in sehr guten Ausbeuten und dazu in Form jeweils nur eines Diastereomers erhalten (Schema 1, Tabelle 1). Die Enoletherinheit von **3** lässt sich leicht zu einer Carbonylgruppe hydrolysieren. So lieferte die Behandlung von **3e** mit Kieselgel quantitativ das in Schema 1 gezeigte Diastereomer des bicyclischen Ketons **4**. Die relativen Konfigurationen der Verbindungen **3** und **4** wurden auf der Grundlage von NOESY-Experimenten mit **3f** und **4** zugeordnet.

Die Bildung der Cyclopentenolderivate **3** lässt sich unter der Annahme erklären, dass eine 1,2-Addition der Lithium-



Schema 1. Reaktion α,β -ungesättigter Methoxycarbencromkomplexe **1** ($[\text{Cr}] = (\text{CO})_5\text{Cr}$) mit Methylketon-Enolaten **2**: Bildung fünfgliedriger Ringe **3** und vorgeschlagener Mechanismus.

Tabelle 1. Bildung von Cyclopentenolderivaten **3** aus Alkenylcarbenkomplexen **1** und Methylketon-Enolaten **2**.

Nr.	Komplex	X	Enolat	R	Produkt	Ausb. ^[a]
1	1a	CH ₂	2a	Me	3a	86
2	1b	O	2a	Me	3b	91
3	1b	O	2b	tBu	3c	68 ^[b]
4	1b	O	2c	PhC≡C	3d	87 (48) ^[c]
5	1a	CH ₂	2d	CH ₂ =CH	3e	78 (28) ^[c]
6	1b	O	2d	CH ₂ =CH	3f	82 (34) ^[c]

[a] Bezogen auf **1**. [b] **8** wurde ebenfalls erhalten (14%). [c] In Klammern: Ausbeute in Abwesenheit von PMDTA.

enolate **2** an die Carbenkomplexe **1** stattfindet, wobei die Intermediate **5** entstehen. Eine Cyclisierung, die durch eine 1,2-Wanderung^[6, 8, 11] der Pentacarbonylchromgruppe initiiert wird, führt zu **6**. Darauf folgende Eliminierung des Metallfragments und anschließende Koordination des Metallzentrum an die C=C-Bindung liefert dann die Intermediate **7**, die nach Hydrolyse und Metall-Dekomplexierung **3** ergeben. Gestützt wird die Annahme dieses Reaktionsweges, vor allem die 1,2-Addition, durch die Untersuchung der Hydrolyse von **5** ($X = O$, $R = t\text{Bu}$) bei tiefer Temperatur, bei der das Keton **8**^[10a] erhalten wurde (Schema 1).

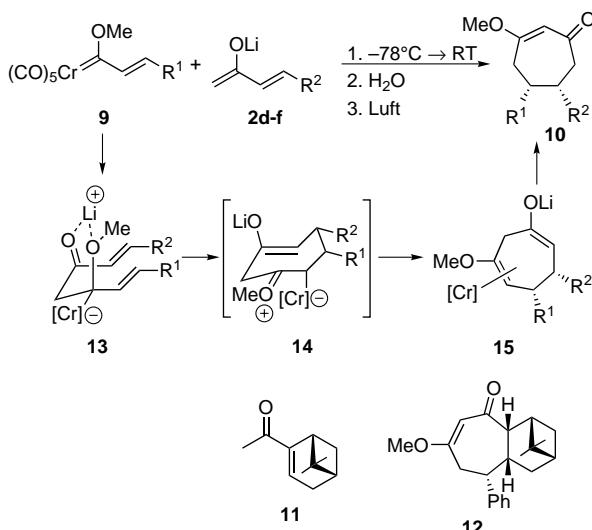
Die hier beobachtete Diastereoselektivität bei der Bildung von **3** lässt sich damit erklären, dass im Übergangszustand ähnliche geometrische Verhältnisse wie in **5** herrschen. Auch für die höheren Ausbeuten an **3** bei Verwendung von PMDTA gibt es einen plausiblen Grund: Das Lithiumatom wird durch die Triamin-Stickstoffatome koordiniert, wodurch der Übergangszustand weniger starr wird und daher die Annäherung des allylischen Kohlenstoffatoms von der σ -Allylchrom-Einheit an das Carbonyl-Kohlenstoffatom begünstigt wird.

Auf der Grundlage dieser ersten Ergebnisse erweiterten wir die Reaktion auf andere Alkenylcarbenkomplexe. Zu unserer Überraschung lieferte die Reaktion von Komplexen des Typs

[*] Prof. Dr. J. Barluenga, J. Alonso, Dr. F. Rodríguez, Dr. F. J. Fañanás
Instituto Universitario de Química Organometálica “Enrique Moles”
Unidad Asociada al CSIC, Universidad de Oviedo
Julian Clavería 8, 33071 Oviedo (Spanien)
Fax: (+34) 98-510-34-50
E-mail: barluenga@sauron.quimica.uniovi.es

[**] Diese Arbeit wurde von der DGICYT unterstützt (Förder-Nr. PB97-1271).

9 mit den Enolaten **2a–c** unter den oben beschriebenen Bedingungen nicht die zu **3** analogen Cyclopentenonderivate, sondern komplexe Reaktionsgemische, in denen die Hauptkomponente anscheinend aus der Hydrolyse des Produkts einer 1,2-Addition, ähnlich wie von Casey et al. beschrieben,^[10a] hervorging. Mit den Enolaten **2d–f** hingegen wurden Cycloheptenonderivate **10** in Form jeweils eines Diastereomers erhalten (Schema 2, Tabelle 2). Allerdings waren die



Schema 2. Reaktion α,β -ungesättigter Methoxycarbencromkomplexe **9** mit Methylvinylketon-Enolaten **2d–f**: Bildung siebengliedriger Ringe **10** und vorgeschlagener Mechanismus.

Tabelle 2. Bildung von Cycloheptenonderivaten **10** aus Alkenylcarbenkomplexen **9** und Methylvinylketon-Enolaten **2d–f**.

Komplex	R ¹	Enolat	R ²	Produkt	Ausb. ^[a]
9a	Ph	2d	H	10a	46
9a	Ph	2e	Me	10b	44
9a	Ph	2f	Ph	10c	51
9b	4-MeOC ₆ H ₄	2d	H	10d	52
9b	4-MeOC ₆ H ₄	2f	Ph	10e	43

[a] Bezogen auf **9**.

Ausbeuten in diesem Fall am besten, wenn die Reaktion in Abwesenheit von PMDTA durchgeführt wurde. Die relative *cis*-Konfiguration der Siebenringe **10** wurde anhand der Kopplungskonstanten ($J_{H_5,H_6} = 5.5$ Hz)^[3b, 12] sowie eines NOESY-Experiments mit **10b** ermittelt. Da die Produkte **10** in allen Fällen *cis*-selektiv erhalten worden waren, untersuchten wir eine Reaktion mit dem homochiralen Enolat des Ketons **11** (Schema 2), das aus (–)-Myrtenal gut zugänglich ist. Die Reaktion dieses Enolats mit **9a** ($-78^{\circ}\text{C} \rightarrow$ Raumtemperatur) und anschließende Hydrolyse bei -78°C mit einer Ammoniumchloridlösung lieferten den Tricyclus **12** in 41 % Ausbeute mit >99 % Diastereoselektivität. Die Struktur sowie die absolute Konfiguration der neuen Stereozentren wurden eindeutig durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie bestimmt (COSY, HMQC, HMBC und NOESY).

Ein Mechanismus, der die Bildung der Cycloheptenonderivate **10** erklärt, ist in Schema 2 gezeigt: Zuerst erfolgt der nucleophile Angriff der Enolate **2d–f** am Carben-Kohlenstoffatom der Carbenkomplexe **9** unter Bildung der Intermediate **13**. Die durch eine 1,2-Wanderung^[6, 8, 11] der Pentacarbonylchromgruppe induzierte Cyclisierung führt dann zu **14**. Durch Eliminierung des Metallfragments und anschließende Koordination des Metallzentrums an die C=C-Bindung werden die Intermediate **15** erhalten, aus denen nach Hydrolyse, Metall-Dekomplexierung und Isomerisierung der Doppelbindung die Cycloheptenonderivate **10** hervorgehen. Die Bildung des *cis*-Diastereomers kann unter Annahme eines sesselartigen Übergangszustandes (ausgehend von **13**) erklärt werden, der vermutlich durch innere Koordination der Sauerstoffatome an das Lithiumatom begünstigt wird. Die unterschiedlichen Reaktionswege ausgehend von den Komplexen **1** und **9** können dem Substitutionsmuster des Vinylteils des Carbenkomplexes zugeschrieben werden (siehe Tabelle 1, Nr. 5 und 6, sowie Tabelle 2). α -Substitution wirkt sich bei der Synthese der Siebenringe anscheinend ungünstig aus, vermutlich wegen sterischer Hinderung.

Wir haben hiermit eine interessante Verallgemeinerung des bisher einzigen Beispiels einer 1,2-Addition von Enolaten an Alkenylcarbenkomplexe, die Casey et al. vor fast 25 Jahren beschrieben, entwickelt und damit eine neue Strategie für die diastereoselektive Synthese fünf- und siebengliedriger Carbocyclen. Die Edukte sind einfache Methylketone und Vinylcarbenkomplexe. Diese Cyclisierungen demonstrieren einmal mehr das Potential der kürzlich beschriebenen 1,2-M(CO)₅-Wanderung für ungewöhnliche Umpolungsanellierungen. Zurzeit untersuchen wir den Mechanismus genauer und versuchen, die Anwendungsbreite der [3+2]- und [3+4]-Anellierungen auf die Modifizierung von Naturstoffen wie Terpenen, Zuckern und α -Aminosäuren zu erweitern.

Experimentelles

Allgemeine Synthesevorschrift für **3** und **10**: Zu einer Lösung von Lithiumdiisopropylamid (LDA; frisch zubereitet aus BuLi (1.1 mmol) und Diisopropylamin (1.1 mmol) in THF (5 mL) bei -30°C) wurde bei -78°C das Methylketon (1.1 mmol) gegeben; bei Verwendung von PMDTA (frisch destilliert; 3 mmol) wurde dieses nach dem Methylketon zugegeben. Die so entstandene gelborangefarbene Lösung von **2** wurde 30 min bei derselben Temperatur gerührt, danach wurde eine Lösung des Alkenylcarbenkomplexes **1** oder **9** (1 mmol) in THF (10 mL) tropfenweise bei -78°C zugegeben; es wurde noch ohne Kühlung gerührt, bis Raumtemperatur erreicht war. Das Gemisch wurde mit Kochsalzlösung versetzt (30 mL), mit Diethylether extrahiert (3 \times 15 mL), und die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter verminderter Druck wurde das Rohprodukt in Hexan/Essigester (5:1) gelöst, und man ließ es im Sonnenlicht an der Luft oxidieren. Nach 2–3 h wurde die so erhaltene braune Suspension über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie gereinigt (desaktiviertes Kieselgel, Hexan/Essigester 20:1). Von allen Verbindungen wurden zufrieden stellende analytische Daten erhalten (Elementaranalysen, Massen- und NMR-Spektren).

Eingegangen am 11. Februar 2000 [Z 14688]

[1] a) W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, New York, 1991, S. 1065; b) W. D. Wulff in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1995, S. 469; c) M. P. Doyle in *Comprehensive*

- Organometallic Chemistry II, Vol. 12* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 387; d) A. de Meijere, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 61; e) R. Aumann, H. Nienhaber, *Adv. Organomet. Chem.* **1997**, 41, 163.
- [2] a) D. F. Harvey, D. M. Sigano, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 271; b) H.-W. Fröhlauf, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 523; c) H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 303.
- [3] a) M. Hoffmann, M. Bucher, H.-U. Reißig, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 283; b) M. Hoffmann, M. Bucher, H.-U. Reißig, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 876.
- [4] M. Hoffmann, H.-U. Reißig, *Synlett* **1995**, 625.
- [5] B. L. Flynn, F. J. Funke, C. C. Silveira, A. de Meijere, *Synlett* **1995**, 1007.
- [6] J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, C. Brillet, S. García-Granda, A. Piñera-Nicolás, J. T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4516.
- [7] a) W. D. Wulff, D. C. Yang, C. K. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2653; b) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. García-Granda, M. A. Salvadó, P. Pertíerra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 319; c) J. Barluenga, F. Aznar, C. Valdés, A. Martín, S. García-Granda, E. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4403; d) D. F. Harvey, E. M. Grenzer, P. K. Gantzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6719; e) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, J. T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9419; f) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, *Organometallics* **1995**, 14, 1429; g) J. Barluenga, F. Aznar, M. Fernández, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1629.
- [8] a) J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, F. López-Ortiz, R. J. Carbajo, S. García-Granda, P. Pertíerra, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 180; b) J. Barluenga, M. Tomás, E. Rubio, J. A. López-Pelegrín, S. García-Granda, P. Pertíerra, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 695; c) J. Barluenga, M. Tomás, E. Rubio, J. A. López-Pelegrín, S. García-Granda, M. Pérez-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3065.
- [9] J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, A. Suárez-Sobrino, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 9229.
- [10] a) C. P. Casey, W. Brunsvoold, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 391; b) S. Aoki, T. Fujimura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2985; c) E. Nakamura, K. Tanaka, T. Fujimura, S. Aoki, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9015; d) J. Barluenga, J. M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martín, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 236.
- [11] a) N. Iwasawa, T. Ochiai, K. Maeyama, *Organometallics* **1997**, 16, 5137; b) N. Iwasawa, T. Ochiai, K. Maeyama, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3164; c) J. Barluenga, M. Tomás, E. Rubio, J. A. López-Pelegrín, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1091.
- [12] K. Takeda, A. Nakajima, M. Takeda, Y. Okamoto, T. Sato, E. Yoshii, T. Koizumi, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4947.

Fixierung von Luftstickstoff in einem Salz mit einem System aus Titanoxid und einem leitfähigen Polymer**

Katsuyoshi Hoshino,* Masaki Inui, Takashi Kitamura und Hiroshi Kokado

Seit Schrauzer und Guth^[1] über die photokatalytische Reduktion von Stickstoff an Titanoxiden unter milden Bedingungen berichteten, wird versucht, effektivere Katalysatoren zu entwickeln und den Reaktionsmechanismus zu verstehen.^[2] Eine solche Stickstoff-Fixierung unter milden Bedingungen ist ein wichtiges Ziel vieler Forschungsgruppen.^[3] Die Produkte dieser Reaktion sind allerdings hauptsächlich gasförmiger Ammoniak sowie in Spuren Hydrazin; Feststoffe, die leicht isoliert, manipuliert und charakterisiert werden können, sind durch diesen Prozess bislang nicht zugänglich.

Wir beschreiben hier ein System zur Fixierung von Stickstoff in einem Salz (Ammoniumperchlorat) mit Nadelstruktur. Die Stickstoff-Fixierung in diesem Salz erfolgt durch Weißlicht-Bestrahlung eines Systems aus Titanoxid und einem leitfähigen Polymer bei Raumtemperatur und Normaldruck. Die Nadeln wachsen aus der leitfähigen Polymermatrix und nehmen mit zunehmender Bestrahlungsdauer und -intensität an Größe und Zahl zu. Die Bildung dieser Strukturen als Ergebnis der Stickstoff-Bindung wird durch die Ammoniak-Synthese auf dem Oxid in Verbindung mit einer Perchlorat-Abgabe aus dem leitfähigen Polymer bei dessen Reduktion erklärt.

Das hier verwendete System ist aus Poly(3-methylthiophen) (P3MeT) und TiO_x ($1 < x < 2$) zusammengesetzt. Beide wurden elektrochemisch hergestellt. An einer Lösung von 3-Methylthiophen (3MeT, 0.08 M) und Tetrabutylammoniumperchlorat ($\text{TBA}^+\text{ClO}_4^-$, 0.1M) in Dichlormethan wurde in einer einteiligen Zelle bei 13°C 400 s bei konstanter Stromdichte j (1.5 mA cm^{-2}) eine galvanostatische Elektrooxidation durchgeführt.^[4] Die Zelle war mit einer Titanoxid-Anode und einer Pt-Plattenkathode ausgestattet (jeweils 2.14 cm^2). Die elektrochemisch synthetisierte Titanoxid-Schicht (ETO-Schicht) auf der Anode wurde durch anodische Oxidation^[5] einer Ti-Platte in CH_2Cl_2 -Lösung mit 0.1M $\text{TBA}^+\text{ClO}_4^-$ unter galvanostatischen Bedingungen bei $j = 0.7 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$ und $t = 970 \text{ s}$ gebildet. Die Ti-Platte (Reinheit > 99.5 %) enthielt als Verunreinigungen Fe (0.250 %), K (0.013 %), O (0.200 %) und N (0.050 %); vor der anodischen Oxidation wurde die Platte entfettet sowie durch Eintauchen in wässrige HF-Lösung (5-proz., 5 min) und anschließend in ein Ge-

[*] Prof. Dr. K. Hoshino, M. Inui, Prof. Dr. T. Kitamura, Prof. Dr. H. Kokado
Faculty of Engineering
Chiba University
1-33 Yayoi, Inage, Chiba 263-8522 (Japan)
Fax: (+81) 43-290-3490
E-mail: hoshino@image.tp.chiba-u.ac.jp

[**] Die Autoren danken T. Shibuya (Idemitsu Kosan) für Hilfe bei den XPS-Analysen, F. Kaneuchi (JASCO) für die FT-IR-Messungen und T. Tohara (Edax Japan K. K.) für die energiedispersiven Röntgenanalysen. Diese Arbeit wurde von der Thermal and Electric Energy Technology Foundation unterstützt.