

Stereoselektive Bildung von C_2 -symmetrischen Ansa-Lanthanocenen durch reduktive Kupplung von Acenaphthylen mit aktiviertem Ytterbium oder Samarium**

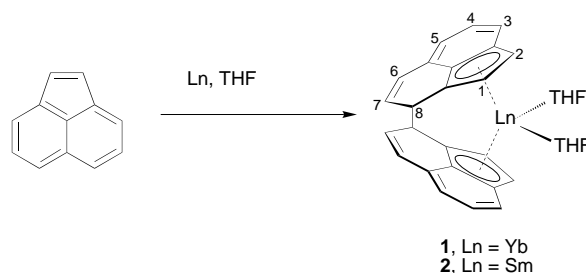
Igor L. Fedushkin,* Sebastian Dechert und Herbert Schumann*

Professor Jörn Müller zum 65. Geburtstag gewidmet

C_2 -symmetrische Ansa-Metallocene wurden im Hinblick auf ihre mögliche Verwendung als Katalysatoren bei der stereoselektiven Olefinpolymerisation intensiv untersucht.^[1] Edelmann sowie, etwas später, Shapiro und Eisch berichteten über eine Methode zur Herstellung von durch Ethylengruppen verbrückten Ansa-Metallocenen durch reduktive Kupplung von in 6- oder in 6,6'-Stellung mono- bzw. disubstituierten Fulvenen mit metallischem Calcium, Lanthanoidmetallen oder den Dihalogeniden von Titan und Zirkonium.^[2] Die Reaktion mit in 6-Stellung substituierten Fulvenen führt zur Bildung von Gemischen aus *rac*- und *meso*-Isomeren. Die ausschließliche Bildung von nur einem Isomer ist bei der Fulvenkupplung bisher nicht beobachtet worden.^[2c] Desgleichen liefert die Synthese von Ansa-Metallocenen ausgehend von verbrückten Cyclopentadienyldianionen nur Isomerengemische mit unterschiedlichen *rac/meso*-Verhältnissen.^[3] Wir gingen nun von der Annahme aus, dass durch die reduktive Kupplung eines Liganden, in welchem das zu verknüpfende, exocyclische Fulvenkohlenstoffatom durch Einbeziehung in ein kondensiertes aromatisches Ringsystem fixiert ist, wie dies bei Acenaphthylen (Acen) der Fall ist, isomerenreine Ansa-Metallocene zugänglich sein sollten. Acen ist eine Kombination aus einem Fünf- und zwei Sechsringen, seine Resonanzstrukturen weisen das Fulvenmuster auf. Die einzige bisher bekannte Kupplung von Acen ist dessen Reaktion mit $[V(CO)_6]$, wobei der doppelte Halbsandwichkomplex $(\mu_2-\eta^5:\eta^5-C_{10}H_6)[V(CO)_4]_2$ isoliert wurde.^[4] Wir berichten hier über die reduktive Kupplung von Acen durch aktiviertes Ytterbium oder Samarium, die zu den entsprechenden C_2 -symmetrischen *trans-rac*-Ansa-Lanthanocenen führt.

Die hohe Elektronenaffinität von Acen ($E_{1/2} = -1.65$ V)^[5] ermöglicht dessen Reduktion mit aktiviertem metallischen Ytterbium oder Samarium unter Bildung der Ansa-Lantha-

nocene $[(\eta^5-C_{10}H_6)_2Ln(thf)_2]$, die in Form dunkelroter ($Ln = Yb$, **1**) bzw. dunkelbrauner Kristalle ($Ln = Sm$, **2**) in ca. 90 % Ausbeute gebildet werden (Schema 1). Die Aktivierung von Ytterbium und Samarium wird durch Zugabe von Iod zur Suspension des jeweiligen Metalls in THF erreicht. Die Abgabe von zwei Elektronen je Metallatom unter



Schema 1. Synthese der Ansa-Metallocene **1** und **2**.

Bildung von Ln^{II} -Ionen, die Aufnahme eines dieser Elektronen durch ein Acenmolekül, die Dimerisierung der so gebildeten Acenylradikale zu Biacenylidienanionen und die abschließende Koordination des Ln^{II} -Ions durch das Dianion über dessen Cyclopentadienylfunktionen sind als Reaktionsschritte auf dem Weg zu den isolierten Ansa-Komplexen anzunehmen.

Entsprechend der zwei unterschiedlichen Möglichkeiten für die Orientierung der beiden Acenylringeinheiten des Liganden, ist die Bildung von C_s -symmetrischen *meso*- und/oder C_2 -symmetrischen *rac*-Ansa-Komplexen zu erwarten. Im Unterschied zu den Ergebnissen der reduktiven Kupplung von Indenylidenen mit metallischem Calcium^[2c,e] oder mit den Dihalogeniden von Titan und Zirkonium^[2d] führt die hier beschriebene Kupplung von Acen mit Ytterbium oder Samarium entsprechend den Ergebnissen der 1H -NMR- und Röntgenstrukturuntersuchungen von **1** und **2** ausschließlich zur Bildung der C_2 -symmetrischen *trans-rac*-Ansa-Komplexe.

Das 1H -NMR-Spektrum von **1** in $[D_8]THF$ zeigt für die Ringprotonen nur einen Satz von acht Resonanzsignalen. Die Charakterisierung von **1** durch Aufnahme eines ^{171}Yb -NMR-Spektrums wird durch die nicht genügend hohe Löslichkeit des Komplexes sowohl in THF als auch in Toluol vereitelt. Wie zu erwarten, sind die im Bereich $\delta = 17$ bis -10 auftretenden 1H -NMR-Signale des paramagnetischen Komplexes **2** stark verbreitert und lassen keine 1H - 1H -Kopplungen erkennen. Eine klare Zuordnung der Signale des 1H -NMR-Spektrums von **2** war jedoch mit Hilfe von 1H - 1H -COSY-Untersuchungen und durch Vergleich mit dem 1H - 1H -Kopplungsschema des diamagnetischen Komplexes **1** möglich.

Die Molekülstrukturen von **1** (Abbildung 1) und **2** (Abbildung 2) wurden durch Röntgenbeugung an einem aus THF erhaltenen Einkristall des jeweiligen Komplexes bestimmt.^[6] Beide Verbindungen kristallisieren in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe, **1** in $P\bar{1}$ und **2** in $P2_1/c$, mit jeweils vier Molekülen (zwei Paare von *R,R*- und *S,S*-Enantiomeren) in der Elementarzelle. Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle in **1** sind sich in ihren molekularen Parametern sehr ähnlich. Die Lanthanoidatome in **1** und **2** werden von den beiden Cyclopentadienyleinheiten des Biacenyl-Liganden und von zwei THF-Molekülen verzerrt tetraedrisch

[*] Dr. I. L. Fedushkin

G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry
Russian Academy of Sciences
Tropinina 49, 603600 Nizhny Novgorod GSP-445 (Russland)
Fax: (+7) 8312-661497
E-mail: igorfed@imoc.sinn.ru

Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. S. Dechert
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-3142-2168
E-mail: schumann@chem.tu-berlin.de

[**] Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide. 144. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (I.L.F.) gefördert. – 143. Mitteilung: M. Glanz, S. Dechert, H. Schumann, D. Wolff, J. Springer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2467–2477.

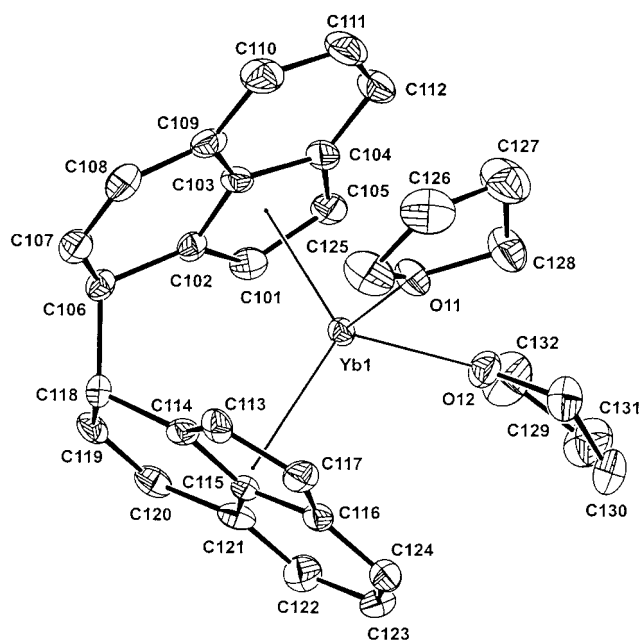


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von einem der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **1**. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Yb1-C_g(1) 2.4436(18), Yb1-C_g(2) 2.449(2), Yb1-O11 2.396(3), Yb1-O12 2.364(3), Yb1-C101 2.721(4), Yb1-C102 2.688(4), Yb1-C103 2.705(5), Yb1-C104 2.759(5), Yb1-C105 2.752(4), Yb1-C113 2.714(4), Yb1-C114 2.725(4), Yb1-C115 2.740(5), Yb1-C116 2.759(5), Yb1-C117 2.709(4); C_g(1)-Yb1-C_g(2) 119.18(6), O11-Yb1-O12 92.91(12), C_g(1)-Yb1-O11 112.89(10), C_g(1)-Yb1-O12 110.20(10), C_g(2)-Yb1-O11 106.74(9), C_g(2)-Yb1-O12 111.79(10); Ring-Slippage [Å]: 0.082 (C_g(1)), 0.019 (C_g(2)).

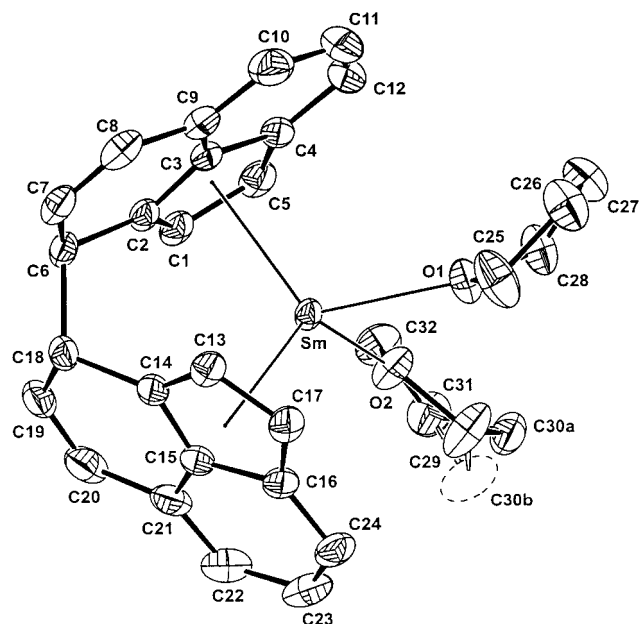


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **2**. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sm-C_g(1) 2.5643(10), Sm-O1 2.5167(18), Sm-C1 2.834(2), Sm-C2 2.852(2), Sm-C3 2.827(2), Sm-C4 2.835(2), Sm-C5 2.827(2), Sm-C_g(2) 2.5686(11), Sm-O2 2.5483(18), Sm-C13 2.879(3), Sm-C14 2.825(2), Sm-C15 2.779(2), Sm-C16 2.831(2), Sm-C17 2.876(2); C_g(1)-Sm-C_g(2) 115.04(4), O1-Sm-O2 83.47(6), C_g(1)-Sm-O1 117.12(5), C_g(2)-Sm-O1 111.82(5), C_g(2)-Sm-O2 120.91(5), C_g(1)-Sm-O2 104.90(5); Ring-Slippage [Å]: 0.022 (C_g(1)), 0.124 (C_g(2)).

koordiniert, wobei die THF-Moleküle im äquatorialen Bereich der Ansa-Lanthanoceneinheit liegen. Die Ansa-Metalloceneneinheit ist in beiden Komplexen starken sterischen Zwängen unterworfen, wie anhand der C_g-Ln-C_g-Winkel (C_g = Zentrum des fünfgliedrigen Rings des Liganden) von 119.8° für **1** und 115.0° für **2** deutlich wird. Überraschenderweise sind diese C_g-Ln-C_g-Winkel kleiner als die entsprechenden Winkel in den durch zwei Atome verbrückten Ethylenbisindenyl(ebi)-Komplexen [(*meso*-ebi)YbN(SiMe₃)₂]^[3] (122.0°) und [(*meso*-ebi)ZrCl₂]^[11] (125.4°), die ihrerseits bereits als gespannte Moleküle beschrieben werden. Allgemein ist festzustellen, dass der C_g-Ln-C_g-Winkel mit zunehmender Größe des Metallkations abnimmt, was im Falle von **2** in einer deutlichen Verschiebung der vom Samariumzentrum auf die mittlere Ebene eines der beiden Cyclopentadienylringe gefällten Senkrechten aus dem Mittelpunkt dieses Ringes („Ring-Slippage“) von 0.124 Å zum Ausdruck kommt. Die C_g-Ln-C_g-Winkel der durch fünf Atome verbrückten und weniger gespannten Bis(indenyl)lanthanocene [(OCH₂CH₂C₉H₆)₂]LnCl(thf)]^[12] sind größer (131.4° (Ln = Nd), 132.3° (Gd), 132.6° (Ho)) und hängen kaum von der Größe des Metallkations ab.

Es ist zu erwarten, dass die Lösungen von **1** und **2** aufgrund ESR-spektroskopisch nachgewiesenen geringen Mengen an freien anionischen Acenaphthalenradikalen wertvolle Reduktionsreagentien sind. Die Reaktivität beider Komplexe wird derzeit untersucht.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff oder im Vakuum durchgeführt. Die Elementaranalysen wurden mit einem Gerät der Firma Perkin-Elmer (Series II CHNS/O Analyzer) bestimmt. Die NMR-Spektren wurden mit einem ARX-200-Gerät der Firma Bruker aufgenommen. Das kommerziell erhältliche Acenaphthylen (Aldrich; Reinheit 75 %) wurde durch Sublimation bei 80 °C/10⁻¹ Torr gereinigt (Reinheit 85 %; Hauptverunreinigung Acenaphthen (10–15 %)). Die angegebenen Mengen an Acenaphthylen sowie die Produktausbeuten beziehen sich auf reines Acenaphthylen.

1: Eine Mischung aus Ytterbiummetall (7.8 g, 45 mmol) und Iod (1.85 g, 14.6 mmol) in THF (30 mL) wird 1 h bei 50 °C gerührt und anschließend das gebildete YbI₂ abdekantiert. Zum zurückbleibenden und mit warmem THF gewaschenen (2 × 30 mL) aktivierten Ytterbiummetall wird eine Lösung von Acenaphthylen (1.23 g, 6.37 mmol) in THF (50 mL) gegeben und die Mischung 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die noch warme, rotbraune Lösung wird filtriert und auf ein Volumen von 15 mL eingedunstet, wobei sich **1** in Form dunkelroter, nahezu schwarzer Kristalle abscheidet. Ausbeute 2.34 g (93 %); Schmp. > 180 °C (Zersetzung); ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF, 20 °C, TMS): δ = 6.87 (d, ³J(H,H) = 8.26 Hz, 2H; CH, H³), 6.65 (dd, ³J(H,H) = 9.7, 2.0 Hz, 2H; CH, H⁶), 6.45 (dd, ³J(H,H) = 8.24, 8.26 Hz, 2H; CH, H⁴), 6.29 (s, 2H; CH, H¹), 6.26 (d, ³J(H,H) = 4.54 Hz, 2H; CH, H⁵), 6.02 (dd, ³J(H,H) = 9.7, 3.56 Hz, 2H; CH, H⁷), 5.59 (d, ³J(H,H) = 3.14 Hz, 2H; CH, H²), 4.45 (s, 2H; CH, H⁸), 3.71 (m, 8H; CH₂), 1.59 (m, 8H; CH₂); Elementaranalyse (%): ber. für C₃₂H₃₂O₂Yb (621.62): C 61.83, H 5.19; gef.: C 60.79, H 4.25.

2: Die dunkelbraune, kristalline Verbindung wurde entsprechend der Synthese von **1** unter Verwendung von Samarium (4.2 g, 28 mmol), Iod (1.30 g, 10.24 mmol) und Acenaphthylen (0.76 g, 5.0 mmol) in THF (50 mL) hergestellt. Ausbeute 1.34 g (90 %); Schmp. > 180 °C (Zersetzung); ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF, 20 °C, TMS): δ = 17.67 (s, 2H; CH, H³), 15.52 (s, 2H; CH, H¹), 12.84 (s, 2H; CH, H⁶), 12.01 (s, 2H; CH, H⁴), 6.89 (s, 2H; CH, H²), 5.12 (s, 2H; CH, H⁵), 3.6 (s, 8H; CH₂), 1.73 (s, 8H; CH₂), 0.72 (s, 2H; CH, H⁷), –9.88 (s, 2H; CH, H⁸); Elementaranalyse (%): ber. für C₃₂H₃₂O₂Sm (598.93): C 64.17, H 5.38; gef.: C 63.37, H 5.42.

Eingegangen am 18. September 2000 [Z15816]

- [1] a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170; b) K. Angermund, G. Fink, V. R. Jensen, R. Kleinschmidt, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1457–1470.
- [2] a) A. Recknagel, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 720–721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 693–694; b) M. Rieckhoff, U. Pieper, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1102–1104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1079–1081; c) K. M. Kane, P. J. Shapiro, A. Vij, R. Cubbon, *Organometallics* **1997**, *16*, 4567–4571; d) J. J. Eisch, Xian Shi, F. A. Owuor, *Organometallics* **1998**, *17*, 5219–5221; e) P. J. Shapiro, K. M. Kane, A. Vij, D. Stelck, G. J. Matore, R. L. Hubbard, B. Caron, *Organometallics* **1999**, *18*, 3468–3473.
- [3] A. T. Gilbert, B. L. Davis, T. J. Emge, R. D. Broene, *Organometallics* **1999**, *18*, 2125–2132.
- [4] D. Rehder, M. Hoch, M. Link, *Organometallics* **1988**, *7*, 233–235.
- [5] E. de Boer, *Adv. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 115–155.
- [6] Röntgenstrukturanalyse: Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer, ω -Scans, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71093 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, $T = 173 \text{ K}$, Absorptionskorrektur mit SADABS,^[7] Strukturlösungen mit Direkten Methoden (SHELXS-97^[8]), Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL-97^[9]) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, Wasserstoffatome mit festen isotropen Temperaturfaktoren ($U_{\text{iso}} = 0.08 \text{ \AA}^2$) in berechneten Positionen. Zur geometrischen Analyse der Strukturen wurde das PLATON-Programm^[10] herangezogen. Datensammlung für **1**: Kristallgröße $0.48 \times 0.30 \times 0.04 \text{ mm}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.1967(1)$, $b = 15.6420(3)$, $c = 19.9504(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 81.668(1)$, $\beta = 83.920(1)$, $\gamma = 89.921(1)^\circ$, $V = 2516.41(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.641 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, $\mu = 3.744 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1240$, $2.08^\circ \leq 2\theta \leq 55.0^\circ$, $-10 \leq h \leq 10$, $-20 \leq k \leq 20$, $-25 \leq l \leq 24$, 19188 gesammelte Daten, 11429 unabhängige Daten ($R_{\text{int}} = 0.0438$), 8209 Daten mit $I > 2\sigma(I)$, 631 verfeinerte Parameter, $\text{GOF}(F^2) = 0.925$, endgültige R -Werte ($R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$, $wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_c^2)^2]^{1/2}$): $R_1 = 0.0348$, $wR_2 = 0.0658$; max./min. Restelektronendichte $1.203 / -1.597 \text{ e \AA}^{-3}$. Datensammlung für **2**: Kristallgröße $0.50 \times 0.42 \times 0.22 \text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 17.8614(3)$, $b = 8.6231(1)$, $c = 16.4556(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96.452(1)^\circ$, $V = 2518.45(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.580 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, $\mu = 2.359 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1208$, $2.30^\circ \leq 2\theta \leq 55.0^\circ$, $-23 \leq h \leq 23$, $-11 \leq k \leq 8$, $-20 \leq l \leq 21$, 18413 gesammelte Daten, 5780 unabhängige Daten ($R_{\text{int}} = 0.0374$), 4938 Daten mit $I > 2\sigma(I)$, 326 verfeinerte Parameter, $\text{GOF}(F^2) = 1.024$, endgültige R -Werte ($R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$, $wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_c^2)^2]^{1/2}$): $R_1 = 0.0240$, $wR_2 = 0.0537$; max./min. Restelektronendichte $0.692 / -0.641 \text{ e \AA}^{-3}$. Das Kohlenstoffatom C30 eines der beiden THF-Moleküle in **2** ist bezüglich zwei Positionen mit Besetzungsfaktoren von 0.627(18) und 0.373(18) fehlgeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication nos.“ CCDC-149098 (**1**) und -149099 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] G. M. Sheldrick, Empirical Absorption Correction Program, Universität Göttingen, **1996**.
- [8] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1990**.
- [9] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [10] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 34.
- [11] F. Piemontesi, I. Camurati, L. Resconi, D. Balboni, A. Sironi, M. Moret, R. Zeigler, N. Piccolrovazzi, *Organometallics* **1995**, *14*, 1256–1266.
- [12] a) C. Qian, G. Zou, J. Sun, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1607–1612; b) C. Qian, G. Zhou, J. Sun, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 519–520.

Diastereo- und enantioselective Synthese von Pyrrolo[1,4]benzodiazepinen durch decarboxylierende Photocyclisierung**

Axel G. Griesbeck,* Wolfgang Kramer und Johann Lex

Der Begriff der Chiralitätserinnerung ist 1998 als ein neues Prinzip der asymmetrischen Synthese von Fuji und Kawabata eingeführt worden.^[1] Dabei wird ein stereogenes Zentrum des Substrats im Laufe einer mehrstufigen Reaktion zunächst eingeebnet. Ohne asymmetrische Induktion durch chirale Auxiliaren wird dann das Produkt durch Reaktion mit einem achiralen Reagens in nichtracemischer Form gebildet. Entscheidend für das Ausmaß an Chiralitätserinnerung ist die Lebensdauer der durchlaufenen Zwischenstufen und deren konformative Flexibilität. Neben Reaktionen mit Carbanionen,^[1] Monoradikalen^[2] oder Carbeniumionen^[3] bieten sich dafür solche von Diradikalen an, da (wenn überhaupt) nur geringe Aktivierungsbarrieren zu überwinden sind. Über diese Variante ist von Giese und Mitarbeitern kürzlich bei der Cyclisierung photochemisch erzeugter Singulett-1,5-Diradikale berichtet worden.^[4] Deren Lebensdauern sind vermutlich äußerst gering, sodass die Chiralitätserinnerung nahezu vollständig ist. Entsprechende Triplett-diradikale sollten aufgrund der wesentlich höheren Lebensdauern geringere oder keine Chiralitätserinnerung mehr zeigen.^[5] Um diese These zu untermauern, haben wir die decarboxylierende Photocyclisierung von Phthaloylanthransäurederivaten^[6] untersucht und berichten hier von überraschend großen Enantiomerenüberschüssen bei der Radikalkombination eines Triplett-1,7-Diradikals.

Die decarboxylierende Photocyclisierung von ω -Phthalimidocarbonsäuren wird aus dem Triplettkanal des elektronisch angeregten Phthalimidchromophors initiiert.^[7] Intramolekularer Elektronentransfer und Abspaltung von Kohlendioxid führen zum $1,(\omega+1)$ -Triplett-diradikal, welches nach Spininversion zu geschlossenschaligen Produkten weiterreagiert. Auf diese Weise sind z.B. Benzopyrrolizidine in diastereo- und enantiomerenreiner Form aus Glutaminsäurederivaten einfach zugänglich.^[8] Eine weitere interessante Familie von Zielverbindungen sind die Pyrrolo[1,4]benzodiazepine. Diese Moleküle können selektiv an DNA binden und besitzen daher ein hohes Potential als Regulatoren der Genexpression.^[9] Die Retrosynthese unter Berücksichtigung unserer Photocyclisierungsmethode (Schema 1) führt zu C,N-aktivierten Anthrilsäurebausteinen als geeigneten Ausgangsverbindungen.^[10]

N-Phthaloylanthrinsäure **1** ist unter basischen Bedingungen bereits photochemisch reaktiv, cyclisiert bei Belichtung in einer 95:5-Mischung von Aceton und Wasser allerdings nicht,

[*] Prof. Dr. A. G. Griesbeck, Dr. W. Kramer, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität Köln
Greinstraße 4, 50939 Köln (Deutschland)
Fax: (+49) 221-470-5057
E-mail: griesbeck@uni-koeln.de

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (GR 881/7-3) und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für großzügige Spenden von (all-*R*)-2-Azabicyclo[3.3.0]octan-3-säure bedanken wir uns bei Prof. J. Martens (Universität Oldenburg) und der Aventis AG, Frankfurt.