

Piperonylalkohol **5a** als Testsubstrat durchgeführt. Kaliumbromat^[8] wie auch Kaliummonopersulfat-Tripelsalz^[12] (Oxon) versagten in wässrigen Lösungsmittelgemischen. Durch den Einsatz des Phasentransferkatalysators 16[Krone]-6 zusammen mit dem Oxon in einem Dreiphasensystem konnten Spuren des Aldehydes **6b** detektiert werden. Um ein wässriges Lösungsmittel zu vermeiden und ein ausreichendes Quellen des Harzes sicherzustellen, wurde Tetrabutylammoniumoxon^[13] in Dichlormethan (DCM) ausgewählt, was zu einer geringen Harzaktivität von 0.05–0.1 mmol g⁻¹ führte. Peroxomonoschwefelsäure, oder Carosche Säure, ist ein stärkeres Oxidationsmittel als das davon abgeleitete Anion, das im Oxon vorliegt, und wurde aus diesem Grund in weiteren Oxidationsversuchen verwendet. Eine äquimolare Mischung aus Tetrabutylammoniumoxon und Methylsulfonsäure (DCM, RT, 3 h) lieferte Harz-gebundenes **4** mit einer hohen Aktivität von 0.8 mmol g⁻¹. Harz-gebundenes **4** wurde durch IR-Spektroskopie und MAS-NMR charakterisiert.^[14] Die Elementaranalyse ergab eine Beladung von 0.84 mmol g⁻¹, entsprechend einer Ausbeute von 94 % bezogen auf die Anfangsbeladung und unter Berücksichtigung der Massenzunahme des Harzes. Ein Verlust von Iod wurde unter den stark sauren Reaktionsbedingungen nicht beobachtet. Das oxidierende Polymer **4** war gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabil und konnte ohne Aktivitätseinbuße gelagert werden.

Die Oxidationseigenschaften des Periodinanreagenzes **4** wurden in Reaktionen mit primären und sekundären benzyli-schen, allylischen und aliphatischen Alkoholen **5a–22a** untersucht, worunter sich auch die Terpenalkohole **11a**, **13a** und **17a–19a** sowie die Carbamat-geschützten Aminoalkohole **21a** und **22a** (Tabelle 1) befinden. Alle Reaktionen wurden mit GC-MS oder HPLC (214 und 280 nm) verfolgt (Abbildung 1), und die Produkte wurden durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie (EI, 70 eV) identifiziert. Die meisten Alkohole wurden in guten bis exzellenten Ausbeuten zu den entsprechenden Aldehyden oder Ketonen umgesetzt. Anschließend konnte **4** nach intensivem Waschen durch einen erneuten Oxidationsschritt wiedergewonnen werden, sofern es nicht bei erhöhten Temperaturen verwendet worden war.

Auch andere wichtige Transformationen, die mit IBX durchgeführt werden können, wurden an **4** untersucht.^[15] Cyclohexanol (**16a**) reagierte mit **4** in einem geschlossenen Reaktionsgefäß (2.3 Äquiv., DCM, 2 h, 65 °C) zu dem α,β -ungesättigten Cyclohexanon **16c**, vermutlich über Cyclohexanon **16b** und eine postulierte Iod-Enolat-Zwischenstufe.^[15a] Das ungesättigte Carbamat **23** wurde mit **4** (4 Äquiv, THF/DMSO 10:1, 90 °C, 16 h) behandelt, um die Radikalcyclisierung zu erreichen, die **24** mit einer Ausbeute von 25 % liefert.^[15b] Dabei sollte beachtet werden, dass IBX bei erhöhten Temperaturen benzyliche Positionen oxidieren kann,^[15c] die im Polystyrolrückgrat von **4** allgegenwärtig sind und einen konkurrierenden Reaktionsweg eröffnen könnten.

Zusammenfassend haben wir mit **4** ein Polymer-unterstütztes Periodinanreagenz hergestellt. Das Harz wurde mit einer hohen Beladung (0.8 mmol g⁻¹) erhalten und war dazu in der Lage, diverse Alkohole unter Einschluss von komplexen und empfindlichen Strukturen effizient und in guten

Tabelle 1. Ergebnisse der Umsetzung verschiedener Alkohole mit dem polymeren Iod(v)-Reagens **4**.

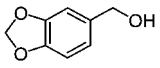
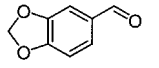
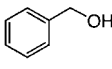
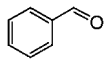
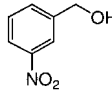
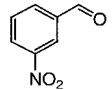
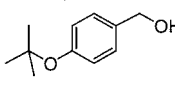
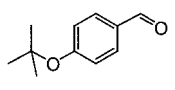
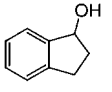
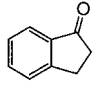
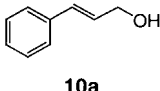
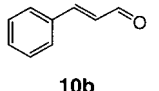
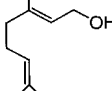
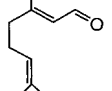
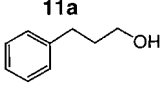
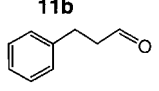
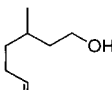
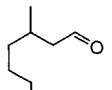
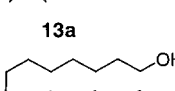
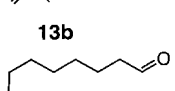
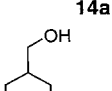
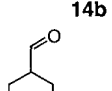
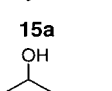
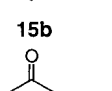
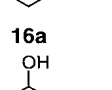
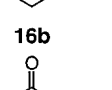
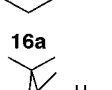
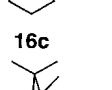






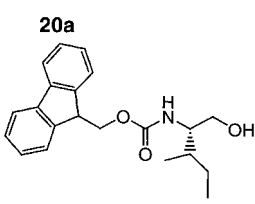
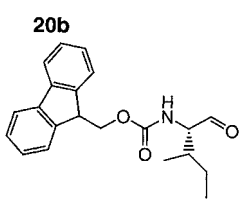
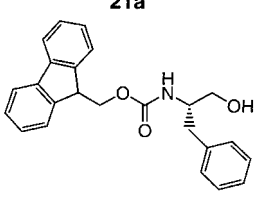
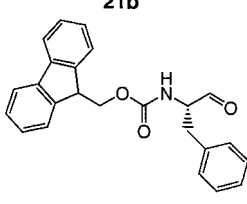
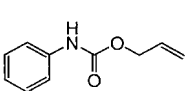
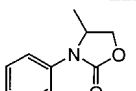
Edukt	Produkt	Reinheit [%] ^[a]
 5a	 5b	> 95 (84) ^[e]
 6a	 6b	> 95
 7a	 7b	> 95
 8a	 8b	> 95
 9a	 9b	95
 10a	 10b	> 95
 11a	 11b	90 ^[b]
 12a	 12b	70
 13a	 13b	56 ^[e]
 14a	 14b	69
 15a	 15b	89
 16a	 16b	67
 16a	 16c	28 ^[e]
 17a	 17b	> 95

Tabelle 1. (Fortsetzung).

Edukt	Produkt	Reinheit [%] ^[a]
		> 95
		26
		66 ^[d]
		53 ^[f]
		> 95 ^[f] (82) ^[e]
		25 ^[f, h]

[a] Mit GC-MS bestimmt. Reaktionen mit 1.75 Äquiv. **4**, DCM, 2 h. [b] Nebenprodukt: 7.5% Z-Isomer. [c] Nach verkürzter Reaktionszeit (30 min); nach 2 h wurde 36% Isopulegol als Hauptprodukt gebildet. [d] Erhalten mit 1 Äquiv. von **4**. [e] Isolierte Ausbeute. [f] Durch HPLC ($\lambda = 214$ nm) ermittelt. [g] 2.3 Äquiv. **4**, DCM, 65 °C, 2 h; Hauptprodukt: Cyclohexanon (78%) (**16b**). [h] 4 Äquiv. **4**, THF/DMSO 10:1, 90 °C, 16 h.

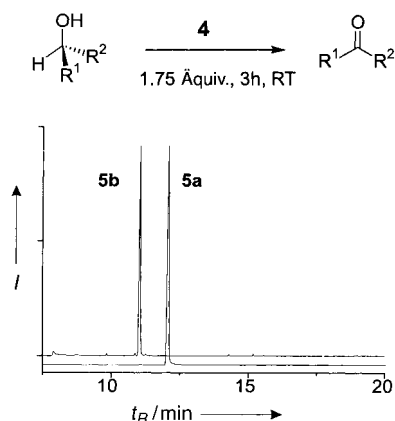


Abbildung 1. Oxidationen der Alkohole **5a–22a** mit **4** (0.8 mmol g⁻¹). Die Oxidationsaktivität des Polymerreagenzes wurde durch die Verwendung von Alkohol **5a** als Testsubstrat bestimmt, siehe Gaschromatogramm.

bis exzellenten Ausbeuten zu den entsprechenden Carbonylverbindungen umzusetzen. Darüber hinaus wurde die α,β -Dehydrogenierung von Carbonylverbindungen und die radi-

kalische Cyclisierung eines ungesättigten Carbamates gezeigt. Das neue Reagens wird vermutlich breite Anwendung in der Polymer-unterstützten Synthese in Lösung finden. Schließlich sollte **4** auch für die Einbindung in parallele Polymer-unterstützte Reaktionssequenzen und für die Umsetzung von Verbindungsbibliotheken gut geeignet sein.

Experimentelles

Anknüpfung von **2** an das Merrifield-Harz: **2** (500.4 mg, 1.8 mmol) wurde in trockenem DMF (4 mL) gelöst und zu chlormethyliertem Polystyrolharz (0.5 g, 0.6 mmol, 200–400 mesh, quervernetzt mit 1% Divinylbenzol, Beladung 1.2 mmol g⁻¹) gegeben. Cs₂CO₃ (390 mg, 1.2 mmol) wurde hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 3 h auf 80 °C erhitzt. Das Harz wurde mit DMF, THF/AcOH (1:1), MeOH, DCM, MeOH, DCM, Et₂O (je sechsmal) gewaschen und im Vakuum getrocknet. IR: $\tilde{\nu} = 1111, 1213, 1244, 1288, 1378, 1561, 1588, 1733$ cm⁻¹. Iodgehalt: 11.73%. Beladung: 0.92 mmol g⁻¹. Unter Berücksichtigung des Massenzuwachses entspricht dies einem Umsatz von 98%.

Verseifung zu **3**: Kaliumtrimethylsilanolat in trockenem THF (4 mL, gesättigte Lösung) wurde zum Harzprodukt (ca. 0.6 mmol) hinzugefügt. Nach 16 h Schütteln bei RT und Waschen mit MeOH (fünffmal) wurde eine Mischung von THF/AcOH (9:1, 4 mL) zu dem Harz gegeben. Nach weiteren 5 h Schütteln wurde das Harz gewaschen (THF, DCM, MeOH und Et₂O, je siebenmal) und getrocknet. IR: $\tilde{\nu} = 1707$ cm⁻¹, die Esterbande war vollständig verschwunden.

Oxidation von **3**: **3** (100 mg, 0.092 mmol) wurde mit einer Lösung von Tetrabutylammonium-Oxon (460 mg, 0.46 mmol, aktiver Sauerstoff ca. 1.6%) und Methylsulfonsäure (30 μ L, 0.46 mmol) in trockenem DCM (1.2 mL) oxidiert. Nach 3 h Schütteln bei RT wurde gründlich mit DCM, Et₂O, DCM, Et₂O, DCM und Et₂O gewaschen (je siebenmal) und das entstandene **4** getrocknet. IR: $\tilde{\nu} = 1578, 1602, 1655$ cm⁻¹. Iodgehalt: 10.8%. Beladung: 0.85 mmol g⁻¹. Unter Berücksichtigung des Massenzuwachses entspricht dies einem Umsatz von 93% der Chlormethylgruppen in drei Stufen. Die Oxidationsaktivität von **4** (0.8 mmol g⁻¹) wurde durch die Reaktion mit einem Überschuss des Testsubstrates **5a** bestimmt.

Oxidation der Alkohole: **5a–22a** (1 Äquiv.) wurden in trockenem DCM gelöst (15 mm) und mit **4** (1.75 Äquiv.) 3 h bei RT oxidiert. Das Harz wurde abfiltriert und mit trockenem DCM gewaschen. Flüchtige Verbindungen im Filtrat wurden mit GC-MS und nicht flüchtige Verbindungen mit HPLC-MS analysiert. Zur Produktisolierung wurden die gesammelten Filtrate inklusive der Waschlösungen (DCM, 3 \times 2 mL) evaporiert und ergaben bei einem Einsatz von 5 mg der Edukte **5a** und **22a**: 4.2 mg (84%, **5b**) bzw. 4.1 mg (82%, **22b**). Reinheit und Identität der Produkte wurde durch GC und HPLC sowie durch NMR-Spektroskopie bestimmt.

5b: ¹H-NMR (400 MHz, [D₃]ACN): $\delta = 9.81$ (s, 1H, CHO), 6.8–7.5 (m, 3H, aromatische Protonen), 6.01 (s, 2H, CH₂). ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₃]ACNACN): $\delta = 190.2, 153.6, 148.5, 131.7, 128.2, 108.0, 105.2, 102.3$. **22b**: ¹H-NMR, ¹H-COSY (400 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 9.65$ (s, 1H, CHO), 7.0–8.0 (m, 13H, aromatische Protonen), 7.90 (d, 1H, ³J = 7.8 Hz, NH), 4.3–4.4 (m, 3H, Fmoc-9-H, Fmoc-CH₂), 4.25 (m, 1H, α -CH), 3.25 (dd, 1H, ³J = 6.8 Hz, ²J = 13.9 Hz, β -CH), 2.82 (dd, 1H, ³J = 10.4 Hz, β -CH).

Wiederverwendung von **4**: Das bereits verwendete Harz wurde gesammelt, gewaschen und getrocknet. Die Oxidation nach der oben beschriebenen Vorschrift lieferte **4** mit einer wiedergewonnenen Oxidationsaktivität von 0.8 mmol g⁻¹, wobei drei Wiederverwendungszyklen untersucht wurden.

Eingegangen am 8. August 2001 [Z17688]

- [1] a) J. Rademann, W. Kraas, B. Dörner, *Nachr. Chem.* **2000**, *48*, 280–283; b) S. V. Ley, I. R. Baxendale, R. M. Bream, P. S. Jackson, A. G. Leach, D. A. Longbottom, M. Nesi, J. S. Scott, R. I. Storer, S. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 23, 3815–4195; c) A. Kirschning, H. Monenschein, R. Wittenberg, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 670–701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 650–679; d) *Combinatorial Chemistry—Synthesis, Analysis, Screening* (Ed.: G. Jung), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.

- [2] J. Rademann, J. Smerdka, G. Jung, P. Grosche, D. Schmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 390–393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 381–385.
- [3] S. Weik, G. Nicholson, G. Jung, J. Rademann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1489–1492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1436–1439; b) G. Gardillo, M. Orena, S. Sandri, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 3985–3988; c) B. Hinnen, S. V. Ley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 1907–1910; d) C. Bolm, T. Pey, *Chem. Commun.* **1999**, 1795–1796; e) G. Sourkouni-Argirusi, A. Kirschning, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3781–3784.
- [4] a) P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1123–1178; b) A. Vavoglis, *Hypervalent Iodine in Organic Synthesis*, Academic Press, San Diego **1997**; c) T. Wirth, U. H. Hirth, *Synthesis* **1999**, 1271–1287; d) T. Wirth, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2893–2895; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2812–2814.
- [5] a) M. L. Hallensleben, *Angew. Makromol. Chem.* **1972**, *27*, 223–227; b) G.-P. Wang, Z.-C. Chen, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 2859–2866; c) S. V. Ley, A. W. Thomas, H. Finch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 669–671; d) S. Ficht, M. Mülbauer, A. Giannis *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 4863–4866.
- [6] a) M. Okawara, Y. Oiji, E. Imoto, *Kogyo Kagaku Zasshi* **1962**, *65*, 1647–1652 [*Chem. Abstr.* **1963**, *58*, 8051d]; b) M. Zupan, A. Pollak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 715–716.
- [7] a) C. Hartmann, V. Meyer, *Chem. Ber.* **1893**, *26*, 1727–1732; b) M. Frigerio, M. Santagostino, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8019–8022.
- [8] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155–4156.
- [9] A. R. Katritzky, B. L. Duell, J. K. Gallos, H. D. Durst, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 1007–1011.
- [10] a) R. A. Moss, K. W. Alwis, J.-S. Shin, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2651–2655; b) H. R. Frank, P. E. Fanta, D. S. Tarbell, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2314–2320.
- [11] H.-C. Zhang, B. E. Maryanoff, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1804–1809.
- [12] M. Frigerio, M. Santagostino, S. Sputore, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4537–4538.
- [13] B. M. Trost, R. Braslau, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 532–537.
- [14] A. R. Katritzky, G. P. Savage, J. K. Gallos, H. D. Durst, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1515–1518.
- [15] a) K. C. Nicolaou, Y.-L. Zhong, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7596–7597; b) K. C. Nicolaou, Y.-L. Zhong, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 639–642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 625–628; c) K. C. Nicolaou, Y.-L. Zhong, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3183–3185.

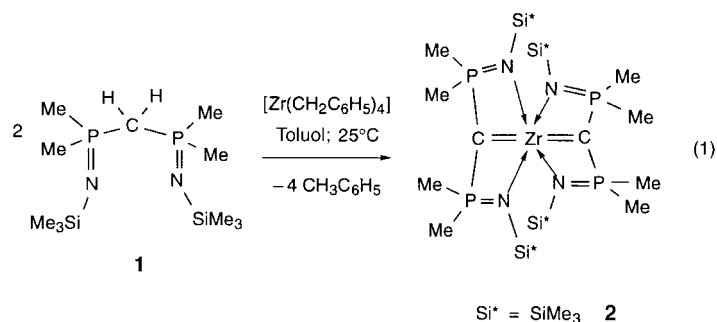
Der erste Biscarbenkomplex eines Metalls der Gruppe 4: $[\text{Zr}\{\text{C}(\text{Me}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2\}_2]^*$

Kasani Aparna, Rupa P. Kamalesh Babu, Robert McDonald und Ronald G. Cavell*

Die umfangreiche Chemie der Metall-Carben-Komplexe, zusammengefasst in einem kürzlich erschienenen Übersichtsband,^[1] demonstriert die große Vielseitigkeit dieser Verbindungen. Carbene rufen wegen ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse und der organischen Synthese

großes Interesse hervor.^[2] Wir beschrieben kürzlich eine umfangreiche Serie von dimeren Pinzetten- und verbrückten Komplexen, die durch vollständige Deprotonierung des Methylenzentrums in Bis(iminophosphanyl)methanen entstehen.^[3–7] Diese Komplexe, die einen alternativen Zugang zur Herstellung des reaktiven Metall-Kohlenstoffzentrums liefern, wurden in einem Metall/Kohlenstoff-Verhältnis von 1:1 gebildet, d.h. mit einem Carbenliganden pro Metallatom. Diese Komplexe weisen insofern „Carbencharakter“ auf, als das Metall über Mehrfachbindungen an das Kohlenstoffzentrum gebunden ist. Relativ wenige Komplexe mit Metallen der Gruppe 4 sind bisher beschrieben,^[8] ganz im Gegensatz zu den vielen bekannten Metall-Carben-Komplexen mit Metallen der Gruppen 5, 6 und 7.^[2, 9–11] Das Reaktivitätsmuster der Pinzettencarbene mit Metallen der Gruppe 4 ähnelt dem der Alkylidene.^[3, 6] Wir berichten hier über einen neuen Biscarben-Zirkonium-Komplex mit diesem Ligandensystem, bei dem zwei Metall-Carben-Mehrfachbindungen linear angeordnet sind und der das erste Beispiel für eine solche Struktur ist. Die Verbindung wurde, auf ähnliche Weise wie die einfach substituierten Komplexe, durch eine spontane zweifache Deprotonierung am Methylenrückgrat beider Liganden mit Tetraalkylzirkonium erhalten. Biscarbenkomplexe der frühen Übergangsmetalle sind außerordentlich selten, lediglich einige wenige Komplexe mit Metallen der Gruppe 5 sind strukturell charakterisiert.^[12–15]

Die Reaktion von $\text{CH}_2(\text{Me}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2$ **1**^[16] mit $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ^[17] im Verhältnis 2:1 in Toluol lieferte, nach vollständiger Deprotonierung der acidischen Methylengruppe der Liganden, den Biscarbenkomplex $[\text{Zr}\{\text{C}(\text{Me}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2\}_2]$ **2** in 30–40% Ausbeute [Gl. 1]. Überras-



schenweise ergaben analoge Reaktionen unter ähnlichen Reaktionsbedingungen mit $\text{CH}_2(\text{R}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2$ (R = Ph oder Cy) nicht den erwünschten Biscarbenkomplex. Dies legt nahe, dass sterische Faktoren bei der Bildung dieser Komplexe entscheidend sind.

Die hohe Symmetrie von **2** wird dadurch verdeutlicht, dass man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein einziges scharfes Signal beobachtet. Das Fehlen von Signalen für die Rückgrat-Methylenprotonen des Liganden im ^1H -NMR-Spektrum und das Auftreten eines positiven Triplets für die Rückgrat(P-C-P)-Kohlenstoffatome im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT-Spektrum (APT: Attached Proton Test) bestätigen die zweifache Deprotonierung der Methylengruppe im Liganden. Sowohl im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - als auch im ^1H -NMR-Spektrum treten die Signale der P-Methylgruppen, aufgrund der Kopplung mit den chemisch, aber nicht magnetisch äquivalenten Phosphoratomen, als „scheinbar

[*] Prof. Dr. R. G. Cavell, Dr. K. Aparna, Dr. R. P. Kamalesh Babu, Dr. R. McDonald
Structure Determination Laboratory
Department of Chemistry
University of Alberta
Edmonton, AB, T6G 2G2 (Kanada)
Fax: (+1) 780-492-8231
E-mail: Ron.Cavell@Ualberta.ca

[**] Wir danken dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, der NOVA Chemicals Corp. und der University of Alberta für finanzielle Unterstützung.