

Kation PC_2H_2^+ ergaben optimierte Lagen für C-C- (1.340 oder 1.350 Å) und P-C-Bindungen (1.703 oder 1.728 Å) auf dem HF/6-31G*- bzw. auf dem MP3/6-31G*-Niveau^[24]. Der aromatische Charakter des freien Phosphirenyl-Kations wird durch ab-initio-Rechnungen von Laali et al. bestätigt, die auch Hinweise auf ein beständiges Phosphirenyl-Kation bei tiefer Temperatur in einer als $(\text{Ph}/\text{BuC}_2\text{P})^+[\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4]^-$ ^[25] formulierten Verbindung erhalten haben.

Die geringfügig kürzere C-C-Bindung (1.33(3) Å) und die verlängerten P-C-Bindungen (1.78(2) und 1.82(2) Å) im Dreiring von 4 weisen auf eine unvollständige Ladungsdelokalisierung hin, wenn man sie mit den Werten der theoretischen Modelle des freien Liganden vergleicht, obwohl der Einfluß eines gebundenen Übergangsmetallkomplexfragments auf den freien Liganden nicht geklärt ist. Der Ni-P1-Abstand (2.207(5) Å) in 4 entspricht nahezu der mittleren Ni-P-Bindungslänge, die von Scherer et al.^[15] in $[\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2)]$ ermittelt wurde. Bemerkenswerterweise ist das P1-Atom des Dreirings in 4 dem P3-Atom des Fünfrings am nächsten, was darauf schließen läßt, daß die große $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante zwischen diesen Kernen eventuell eine räumliche Komponente (through space) ähnlich wie bei $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)_2]$ ^[12] aufweist.

Arbeitsvorschrift

3: Im Elektronenstrahl (400 W) verdampft Nickel (0.99 g) wurde mit einem Überschuß an $t\text{BuCP}$ (20 g) bei 77 K innerhalb von 2.5 h kokondensiert. Der Rückstand wurde mit Petrolether (40–60°) von der Glasglocke gewaschen und durch eine Celite-Schicht filtriert, um kolloidales Metall zu entfernen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man ein dunkles Öl, das mit Petrolether (40–60°) extrahiert und anschließend an Aluminiumoxid (4% m/m H_2O) mit Petrolether (40–60°) als Eluent chromatographiert wurde. So erhielt man 3 als Öl (ca. 0.2 g, 3%) und 5 (0.2 g, 3%) analysenrein nach dem Umkristallisieren in Pentan. Spektroskopische Daten siehe Tabelle 1.

4: Zu $[\text{W}(\text{CO})_6(\text{thf})]$, in situ erzeugt aus $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (0.10 g) in 25 mL THF, wurde ca. 0.05 g 3 gegeben und die Mischung 4 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, wobei ein dunkles Öl entstand. Nach der Extraktion des Öls in Petrolether (40–60°) und anschließender chromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel 60 GF₂₅₄ mit Petrolether (40–60°) als Eluent erhielt man nach Entfernen des Lösungsmittels 4 als mikrokristallines Pulver. Umkristallisierung aus Pentan (223 K) lieferte analysenreines 4 (0.05 g, 58%); spektroskopische Daten siehe Tabelle 1.

Eingegangen am 20. Juni 1994 [Z 7052]

- [1] K. S. Forgers, H. Hogeveen, R. F. Kingma, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 643.
- [2] R. Breslow, L. A. Dearing, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1345.
- [3] A. Marinetti, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4700.
- [4] F. Mathey, A. Marinetti, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, 93, 533.
- [5] J. C. Barthelat, G. Tringuier, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3785.
- [6] B. Deschamps, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 4595.
- [7] O. Wagner, M. Ehle, M. Birkel, J. Hoffmann, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1207.
- [8] M. Regitz, H. Memmesheimer, J. Hoffmann, M. Ehle, *Workshop on Actual Developments in Low Coordination Phosphorus Chemistry*, Palaiseau, Frankreich, März 1992.
- [9] M. Gordon, P. Boudjouk, F. Anwain, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4972.
- [10] F. Mathey, *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 993.
- [11] F. G. N. Cloke, K. R. Flower, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 489.
- [12] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1946.
- [13] F. G. N. Cloke, K. R. Flower, J. F. Nixon, D. M. Vickers, unveröffentlicht.
- [14] T. Wettling, G. Wolmershäuser, P. Binger, M. Regitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1541.
- [15] O. J. Scherer, T. Dave, J. Braun, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 350, C20.
- [16] R. Bartsch, A. Gelessus, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 430, C10.
- [17] R. Bartsch, D. Carmichael, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, G. J. D. Sillett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1615.
- [18] P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, G. J. D. Sillett, *Nouv. J. Chim.* **1989**, 13, 353.
- [19] J. F. Nixon, G. J. D. Sillett, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 461, 237.
- [20] D. W. Clack, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 149, 401.

- [21] a) Kristalldaten von 4: $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{NiO}_5\text{P}_4\text{W}$, $M = 783.0$, triklin, Raumgruppe $P1$ (Nr. 2), $a = 9.415(4)$, $b = 12.021(9)$, $c = 13.964(4)$ Å, $\alpha = 78.31(4)$, $\beta = 81.66(3)$, $\gamma = 86.51(5)^\circ$, $V = 1530(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.70$ g cm⁻³, (M_{OK_2}) = 46.9 cm⁻¹, CAD4; 4241 gemessene Reflexe, 3448 beobachtete ($I > 2\sigma(I)$), $R = 0.072$, $R_w = 0.089$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$) für 175 Parameter. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [22] R. M. Tuggle, D. L. Weaver, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1504.
- [23] C. Mealli, S. Midolli, S. Moneti, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 931.
- [24] R. G. A. R. MacLagan, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 163, 349.
- [25] M. Regitz (Universität Kaiserslautern), K. K. Laali (Kent State University, OH, USA), persönliche Mitteilung, 1994.

Eine einfache und schnelle vicinale Dihydroxylierung von Alkenen mit katalytischen Mengen Rutheniumtetraoxid**

Tony K. M. Shing*, Vincent W.-F. Tai und Eric K. W. Tam

Rutheniumtetraoxid hat sich als Oxidationsmittel bei der Umwandlung organischer funktioneller Gruppen bewährt^[1]. 1981 stellten Sharpless et al.^[2] eine verbesserte Methode zur Spaltung von Alkenen und zur Oxidation einer Reihe von funktionellen Gruppen vor. Mit katalytischen Mengen Rutheniumtetraoxid und stöchiometrischen Mengen (>2 Äquiv.) Natriummetaperiodat in einem zweiphasigen Lösungsmittelsystem (CCl_4 , CH_3CN ^[3] und H_2O im Verhältnis 2:2:3) lassen sich nicht nur Alkene^[2,4] und Diole^[5] oxidativ spalten, diese Bedingungen sind gleichermaßen für die Oxidation von primären Alkoholen^[6], Phenyl-^[2,7], Furan-^[8] und Thiophenringen^[8a] zu Carbonsäuren, von Ethern zu Estern^[2,9], von Acetylenen zu 1,2-Diketonen^[10] und von cyclischen Sulfiten zu cyclischen Sulfaten^[11] geeignet. Die Dihydroxylierung^[12] von Olefinen mit RuO_4 gelang hingegen bisher nicht in akzeptablen Ausbeuten^[13]. Wir berichten hier über eine einfache und schnelle Synthese von vicinalen *cis*-Diolen aus Alkenen mit katalytischen Mengen RuO_4 , eine Erweiterung der Sharpless'schen Methodik.

In einem zweiphasigen Lösungsmittelsystem aus Ethylacetat, Acetonitril und Wasser (im Verhältnis 3:3:1) gelingt in Anwesenheit von 0.07 Moläquiv. $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und 1.5 Moläquiv. NaIO_4 bei 0°C eine sehr schnelle Dihydroxylierung (innerhalb von Minuten) von Alkenen in guten Ausbeuten. Unsere Ergebnisse (Tabelle 1) belegen, daß dieses Verfahren auf eine Vielzahl von Alkenen anwendbar ist. Einfache Olefine (Beispiele 1–4) sind besonders reaktiv, so daß die Umsetzungen innerhalb von 30 s abgeschlossen sind. Die C-C-Doppelbindung in Allylacetaten, Allylbenzylethern sowie α,β -ungesättigten Ketonen und Estern wird gleichfalls innerhalb von Minuten *cis*-dihydroxyliert. Es scheint, daß elektronenziehende Gruppen in Konjugation oder in Nachbarschaft zur C-C-Doppelbindung die Reaktion etwas verlangsamen. Aber auch diese vicinalen Hydroxylierungen sind immer noch sehr schnell („Blitz-Dihydroxylierung“). Bemerkenswert ist die Diastereoselektivität der Dihydroxylierung von Cyclohexenylacetat: ca. 10:1 zugunsten des

[*] Dr. T. K. M. Shing, V. W.-F. Tai, E. K. W. Tam
Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong
Shatin, Hong Kong
Telefax: Int. + 852/603-5057

[**] Diese Arbeit wurde von der Croucher Foundation gefördert. Wir danken S. Y. Tong für seine technische Unterstützung.

Tabelle 1. Reaktionszeit und Ausbeute von isolierten Produkten der RuO₄-katalysierten *cis*-Dihydroxylierung von Alkenen.

Bei- spiel	Alken	Diol	<i>t</i> [min]	Ausb. [%]
1			0.5	67
2			0.5	58
3			0.5	58
4			0.5	70
5			3	65
6			3	60
7			3	67
8			3	72
9			3	68
10			3	76
11			3	69
12			3	68
13			0.5	36
14			3	81
15			3	55
16			3	77

anti-Produkts (Beispiel 8). Weitere Beispiele für Diastereoselektivität dieser Blitz-Dihydroxylierung werden untersucht.

Die Methode stößt an ihre Grenzen, wenn das resultierende Diol stark wasserlöslich ist (Beispiel 13). In diesem Fall ist die Ausbeute gering, vermutlich weil das Diol in der wässrigen Phase durch NaIO₄ oxidativ gespalten wird. Dies spiegelt sich auch in den Ergebnissen der Versuche 15 und 16 wider. Die niedrigere Ausbeute in ersterem Fall ist wahrscheinlich auf die höhere Wasserlöslichkeit des resultierenden Diols zurückzuführen. Wir erproben im Moment ein alternatives Cooxidans, um NaIO₄ zu ersetzen. Da RuO₄ nicht so toxisch und auch nicht so teuer ist wie OsO₄, ist die hier vorgestellte Methode zur schnellen *cis*-Dihydroxylierung attraktiv für die Synthese vicinaler Diole.

Experimentelles

Zu einer Lösung des Alkens (1.0 mmol) in EtOAc/CH₃CN (je 6 mL) wird unter starkem Rühren bei 0 °C (Eisbad) eine Lösung von RuCl₃ · 3 H₂O (0.07 mmol) und NaIO₄ (1.5 mmol) in destilliertem Wasser (2 mL) gegeben. Die Mischung wird 3 min stark gerührt und dann mit einer gesättigten wässrigen Na₂S₂O₃-Lösung (10 mL) versetzt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit EtOAc (3 × 15 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden getrocknet (MgSO₄) und filtriert. Durch flash-chromatographische Reinigung der konzentrierten Filtrate erhält man das Diol.

Eingegangen am 20. Juni 1994 [Z 7053]

- [1] Übersicht: J. L. Courtney in *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds* (Hrsg.: W. J. Mijs, C. R. H. I. De Jonge), Plenum, New York, 1986, Kap. 8, S. 445.
- [2] P. H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 1981, 46, 3936.
- [3] CH₃CN wurde zugegeben, um die Inaktivierung des Katalysators zu verhindern. Es ist für die hohe Effizienz und die Verlässlichkeit der RuO₄-katalysierten Oxidationen entscheidend.
- [4] a) F. X. Webster, J. Rivas-Enterrios, R. M. Silverstein, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 689; b) B. E. Rossiter, T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 464.
- [5] a) V. S. Martín, M. T. Nuñez, C. E. Tonn, *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 2701; b) M. Caron, P. R. Carlier, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 5185.
- [6] a) J. M. Chong, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 1985, 50, 1560; b) S. J. Hecker, M. L. Minich, *ibid.* 1990, 55, 6051.
- [7] a) M. T. Nuñez, V. S. Martín, *J. Org. Chem.* 1990, 55, 1928; b) M. Kasai, H. Ziffer, *ibid.* 1983, 48, 712.
- [8] a) M. Kasai, H. Ziffer, *J. Org. Chem.* 1983, 48, 2346; b) Y. Kobayashi, M. Kusakabe, Y. Kitano, F. Sato, *ibid.* 1988, 53, 1586.
- [9] P. F. Schuda, M. B. Cichowicz, M. R. Heimann, *Tetrahedron Lett.* 1983, 24, 3829.
- [10] a) R. Zibuck, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 1988, 71, 237; b) G. Adam, R. Zibuck, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 6176.
- [11] Y. Gao, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 7538.
- [12] Zur Zeit ist OsO₄ das zuverlässigste Reagenz für die *cis*-Dihydroxylierung von Alkenen zu den entsprechenden *cis*-Diolen: M. Schröder, *Chem. Rev.* 1980, 80, 187.
- [13] Sharpless und Akashi berichteten von der ersten erfolgreichen stereospezifischen *cis*-Dihydroxylierung von *E*- und *Z*-Cyclododecen mit RuO₄ bei -78 °C (ca. 20 % Ausbeute in beiden Fällen). Sie wiesen aber gleichzeitig darauf hin, daß dies wegen der schlechten Ausbeuten kein zweckmäßiger Zugang zu Diolen ist: K. B. Sharpless, K. Akashi, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 1986.