

In Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) reagiert **1** zum Zweikernkomplex **2**, der in Form roter Kristalle isoliert werden kann.

$[(\text{tmEDA})\text{Ni}_2(\text{alkin})_2]$ **2**

In **2** werden die beiden Nickelzentren durch ein Brückensalkin und eine Ni-Ni-Bindung miteinander verknüpft, wie die Kristallstrukturanalyse zeigt^[7]. Das zweite Alkin ist terminal an einem Nickelzentrum gebunden, während am anderen Nickelzentrum TMEDA als Chelatligand fungiert. Somit hat **2** eine analoge Struktur wie die zweikernige Alkinverbindung $[(\text{tmEDA})\text{Ni}_2\text{L}_2]$, über die wir bereits berichtet haben^[3] [$\text{L} = 2,5\text{-Dimethylhex-3-in-2,5-diol}$ (Tetramethylbutindiol)].

1 katalysiert die Cyclooligomerisierung von Prop-2-in-1-ol temperatur- und solvensabhängig mit stark unterschiedlicher Selektivität. Bei 114 °C und ohne zusätzliches Lösungsmittel entstehen laut NMR-spektroskopischer Auswertung^[8] 95% Cyclooctatetraen- und 5% Benzolderivate, wobei innerhalb der Cyclotetramere das symmetrische Cycloocta-1,3,5,7-tetraen-1,3,5,7-tetramethanol mit ca. 70% Anteil überwiegt; daneben entsteht zu ca. 30% das isomere 1,3,5,8-Tetramethanol.

Bei -25 °C in THF ist die Oligoselektivität weitaus geringer: NMR-spektroskopisch wird unter diesen Bedingungen ein Molverhältnis von Cyclooctatetraen: Benzolderivaten = 63:37 bestimmt.

Wir führen diesen Unterschied darauf zurück, daß bei -25 °C Koordinationsstellen am Zentralatom teilweise von Alkin blockiert werden, was die Cyclotrimerisierung begünstigt. Dagegen verläuft die Cyclotetramerisierung bei 114 °C am „nackten“ Nickel ab; dies spiegelt sich in der höheren Selektivität wider^[8].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt.

1: 1.8 mmol Ni(cdt) und 3.6 mmol 2,5,5-Trimethylhex-3-in-2-ol wurden bei -40 °C in 10 mL *n*-Pentan zur Reaktion gebracht. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Filtration wurden 2 mL Dimethoxyethan zugegeben. Nach 5 h wurde auf -78 °C gekühlt. Der Niederschlag wurde aus *n*-Pentan umkristallisiert. Weinrote Mikrokristalle, Ausbeute ca. 30%. Ni 23.72 (ber. 23.67%). Einkristalle aus Ether (mit 0.5 mol Ether). IR(Nujol): $\tilde{\nu} = 1887$ (C≡C), 1638 (C≡C), 3246 cm⁻¹ (OH). ¹H-NMR (D_6JTHF , -15 °C, 400 MHz): $\delta = 1.21, 1.26, 1.33, 1.38, 1.46, 1.50, 1.66$ (CH_3), 5.65, 6.62 (OH). ¹³C-NMR (D_6JTHF , -15 °C, 400 MHz): $\delta = 31.4, 31.5$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.0, 32.2, 32.4, 32.6, 33.6, 33.9, 34.4, 34.8 (CH_3), 69.0, 69.9 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})$), 130.5, 136.6, 142.5, 147.1 (C≡C).

2: In 10 mL Pentan wurden bei -60 °C 1.4 mmol Ni(cdt) und 1.7 mmol 2,5,5-Trimethylhex-3-in-2-ol umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Filtration wurden bei -40 °C 23 mmol TMEDA zugegeben. Erwärmen auf 20 °C innerhalb von 2 h und Einengen der Lösung auf 4 mL führte bei 0 °C zu **2**. Schwarze Kristalle, Ausbeute 47%. Ni: 22.78 (ber. 22.83%). IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1839$ (C≡C), 1587 (C≡C), 3429 cm⁻¹ (OH); Kristallstruktur: [7].

Eingegangen am 31. März 1995 [Z 7852]

Stichworte: Alkinkomplexe · Nickelverbindungen · Oligomere

- [1] D. M. Hoffmann, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1471–1482.
- [2] a) F. D. Rochon, T. Theophanides, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 1325–1327; b) R. J. Dubey, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 1860–1864; c) N. M. Boag, M. Green, D. M. Grove, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2170–2190.
- [3] D. Walther, A. Schmidt, T. Klettke, H. Görts, W. Imhof, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1421–1424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1373–1376.
- [4] N. M. Boag, M. Green, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, H. Wadeoh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 862–872.
- [5] H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1577–1578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1519.
- [6] Kristalldaten von **1**: Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius), Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, ω - 2θ -Scan, empirische Absorptionskorrektur (PSI-Scan, max.–min. Transmission: 0.99–0.89), Strukturlösung: Direkte Methoden

(SHELXS-86), Verfeinerung mit SHELXL-93 gegen F^2 ; $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{Ni}_3 \cdot 0.5 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, tiefrote Quader, $0.40 \times 0.38 \times 38$ mm³, $M = 777.1$ g mol⁻¹, triklin, $a = 12.051(1)$, $b = 14.111(1)$, $c = 14.379(2)$ Å, $\alpha = 99.43(1)$, $\beta = 101.74(1)$, $\gamma = 93.84(1)$, $V = 2219.9(4)$ Å³, Raumgruppe *P*1 (No. 2), $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.16$ g cm⁻³, $\mu = 12.9$ cm⁻¹, $T = 183(2)$ K, 10539 gemessene Reflexe, 10128 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 7874 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$). Wasserstoffatome der OH-Gruppen aus Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert, die restlichen Wasserstoffatome an ideale Positionen berechnet und als starre Gruppen mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor in die Verfeinerung mit einbezogen, 443 verfeinerte Parameter, $R1 = 0.043$, $wR2 = 0.125$, Restelektronendichte 1.01 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[7] T. Klettke, Diplomarbeit, Universität Jena, 1994.

[8] D. Walther, D. Braun, W. Schulz, W. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 270–282.

Carbenkomplex-funktionalisierte Zucker**

Karl Heinz Dötz*, Wolfgang Straub, Richard Ehlenz, Klaus Peseke und Roland Meisel

Elektrophile Carbenkomplexe des Fischer-Typs sind in der stereoselektiven organischen Synthese als Bausteine für metall- und ligandzentrierte Cycloadditionen^[1a–c], als Keten-Äquivalente^[1c] sowie als Enolat-Analoga für Aldol- und Michael-Additionen^[1d] interessant. Für die C-C-Verknüpfung wird zum einen die Templatfunktion des niedervalenten Übergangsmetalls^[2], zum anderen die aus der Isolobal-Beziehung^[3a] zwischen dem Carbonylmetall-Fragment und dem Sauerstoffatom ersichtliche Analogie zu Carbonylverbindungen^[3b] ausgenutzt. Kohlenhydrate mit ihrer Anhäufung chiraler Zentren enthalten stereochemische Informationen^[4], die in der metallorganischen Koordinationschemie bisher nur vereinzelt genutzt wurden. So ist zwar die Leistungsfähigkeit von Zuckern als *O*-koordinierte, optisch aktive Steuerliganden am Beispiel Titan-vermittelter C-C-Verknüpfungen überzeugend dokumentiert^[5]; die Chemie *C*-metallierter Kohlenhydrate ist jedoch im wesentlichen auf Verbindungen des Lithiums und Zinns beschränkt. Zur *C*-Glycosidierung sind bisher vereinzelt Übergangsmetalle herangezogen worden^[6a–d]; Glycosylkomplexe sind jedoch nur von Mangan^[6c, d], Cobalt^[6e] und Eisen^[6f] bekannt. Wir versuchen, das Synthesepotential der Carbenkomplexe auf Kohlenhydrate zu übertragen^[7] und berichten nun über die Modifizierung des hinsichtlich seiner Reaktivität exponierten Zuckeratoms C-1 zu einem metallkoordinierten Carbenzentrum.

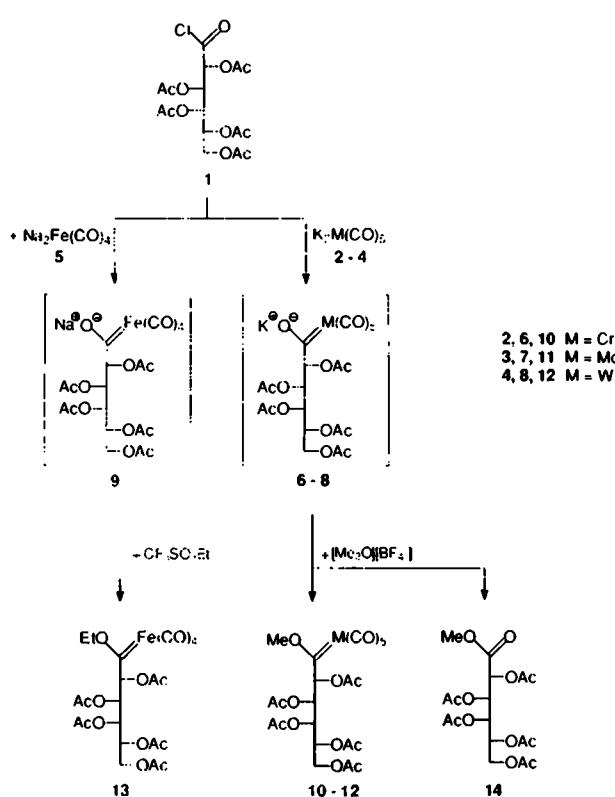
Wir beschritten einen zur Fischer-Route komplementären Syntheseweg und bauten die Metall-Carben-Funktion über die Addition eines Metall-Nucleophils an ein Säurechlorid mit nachfolgender *O*-Alkylierung auf^[8a]. Geeignete Metall-Nucleophile erhielten wir durch Reduktion binärer Carbonylmetallverbindungen durch Graphit-Kalium^[8b] oder Natrium. Als elektrophile Zuckerkomponente wählten wir 2,3,4,5,6-Penta-*O*-acetyl-D-galactosäurechlorid **1**, das aus *D*-Galactose durch elektrochemische Oxidation^[9] mit anschließender saurer Acetylierung und Chlorierung^[10] zugänglich ist und dessen Schutz-

[*] Prof. Dr. K. H. Dötz, Dipl.-Chem. W. Straub, Dipl.-Chem. R. Ehlenz
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-5609

Prof. Dr. K. Peseke, Dipl.-Chem. R. Meisel
Fachbereich Chemie der Universität Rostock

[**] Metallorganisch modifizierte Zucker, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

gruppen gegenüber den Carbonylmittallaten **2–5** stabil sind. Diese Reagentien greifen unter milden Bedingungen vielmehr die Säurechlorid-Funktion unter Bildung der Acylmetallate **6–9** an, die mit harten Alkylierungsmitteln in die C-1-metallierten Zucker **10–13** übergeführt werden. Bei der Alkylierung des Ferrats **9** konkurriert die Acylgruppe mit dem Eisenzentrum um das Elektrophil; eine Ketonbildung nach Collman kann zwar in Gegenwart von HMPA und durch Verwendung von Ethyltrifluormethansulfonat zurückgedrängt werden^[11], die Ausbeute an Carbenkomplex **13** ist jedoch deutlich geringer als die der Pentacarbonyl-Analoga **10–12**. Die Carbenkomplexe sind im festen Zustand thermostabil und gut handhabbar; die chromatographische Aufarbeitung sollte jedoch bei tieferen Temperaturen stattfinden, um Zersetzung hinzuhalten.



Die NMR-Spektren weisen die Verbindungen **10–13** als typische Fischer-Carbenkomplexe mit einem ausgeprägt elektrophilen Atom C-1 aus (Tabelle 1), dessen ^{13}C -NMR-Signal (z.B. beim Chromkomplex **10**: $\delta = 355.0$) gegenüber dem des analogen D-Galactonsäureesters **14** ($\delta = 167.3$) deutlich nach tiefem Feld verschoben ist. Der Acceptorcharakter der Metall-Carben-Funktion wird auch noch am benachbarten C-H-Fragment wirksam (**10**: ^{13}C -NMR: $\delta = 84.5$; ^1H -NMR: $\delta = 5.41$; **14**: ^{13}C -NMR: $\delta = 69.0$; ^1H -NMR: $\delta = 5.00$). Dagegen sind die chemischen Verschiebungen der an C-3 bis C-6 gebundenen Wasserstoffatome und deren vicinale H,H-Kopplungskonstanten in den Carbenkomplexen **10–13** und im Ester **14** sehr ähnlich; dies weist darauf hin, daß der Einbau der Metall-Carben-Funktion in das Zuckergerüst keine Änderung der Konfiguration und der Konformation zur Folge hat.

Die spektroskopischen Eigenschaften der Komplexe **10–13** lassen erwarten, daß die Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms und die Acidität der benachbarten C-H-Funktion für eine gezielte weitere Modifizierung des Zuckergerüstes genutzt werden können.

Tabelle 1. Charakteristische ^{13}C NMR-Daten der Verbindungen **10–14** (100 MHz, CDCl_3 , δ -Werte). Weitere Daten für **10** siehe Experimentelles.

Verbindung	C-1	C-2	Ausbeute [a]
10	355.0	84.5	64%
11	346.2	84.4	44%
12	328.2	86.0	42%
13	327.6	84.9	28%
14	167.3	69.0	

[a] Ausbeuten von **10–13** bezogen auf **1**.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß, mit Argon als Inertgas, durchgeführt.

10. Eine aus 0.45 g (11.51 mol) Kalium, 1.10 g (92 mmol) Graphit und 1.18 g (5.4 mmol) Hexacarbonylchrom hergestellte Suspension von **2** in 100 mL THF wird bei -60°C tropfenweise mit einer Lösung von 2.16 g (5.10 mmol) **1** in 20 mL THF versetzt. Man röhrt 30 min weiter, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und nimmt den Rückstand in 120 mL Dichlormethan auf. Nach Zugabe von 0.73 g (5.00 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat röhrt man 5 h bei $0–5^\circ\text{C}$. Avervollständigt die Alkylierung mit 0.44 g (3.00 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat und röhrt weitere 5 h. Aufziehen des Rohprodukts auf Kieselgel (-60°C) und anschließende Chromatographie (SiO_2 , -15°C) mit Ether/Petrolether/Dichlormethan (1:1:1) liefern eine Fraktion, aus der 1.93 g (64%) **10** als orangefarbener Feststoff isoliert werden. Es folgt eine Zone, die 0.21 g (10%) Methylester **14** enthält. δ (SiO_2 , Ether/Petrolether/Dichlormethan 1:1:1): $\delta = 70.0$. Schmp. 113–115 $^\circ\text{C}$. FT-IR (KBr): $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 2071(\text{m}), 1994(\text{m}), 1959(\text{s}), 1943(\text{vs}), 1755(\text{s})$. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.46$ (d, $J_{3,4} = 10.2$ Hz, H-3), 5.41 (bs, H-2), 5.26–5.34 (m, 2H, H-4, H-5), 4.82 (s, 3H, OCH_3), 4.30 (dd, $J_{6,7} = 11.6$ Hz, $J_{6,8} = 4.5$ Hz, H-6), 3.72 (dd, $J_{6,9} = 11.6$ Hz, $J_{7,8} = 8.3$ Hz, H-7), 2.31, 2.11, 2.04, 2.01, 1.99 (jeweils s, 3H, OCOCH_3). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 355.0$ ($\text{C}=\text{Cr}$), 223.0 (trans-CO), 215.5 (cis-CO), 170.5, 170.3, 170.1, 169.8, 169.3 (OCOCH_3), 84.5 (C-2), 68.9 (C-3), 68.0 (C-4), 67.7 (OCH_3), 67.5 (C-5), 62.4 (C-6), 20.9, 20.6, 20.6, 20.5 (OCOCH_3). MS (FAB, mNBA (*m*-Nitrobenzylalkohol)): $m/z = 596$ (12%, M^+), 456 (4%, $M^+ - \text{CrCO}$), 405 (12%, $M^+ - \text{Cr(CO)}$), 230 (100%, $M^+ - \text{Cr(CO)}$, $\text{Ac}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{OAc}$).

Die Verbindungen **11** und **12** werden analog synthetisiert. **11:** Gelber Feststoff. Schmp. 115–117 $^\circ\text{C}$. MS (FAB, mNBA): $m/z = 642$ (14%, M^+). **12:** Roter Feststoff. Schmp. 130–132 $^\circ\text{C}$. MS (FAB, mNBA): $m/z = 728$ (10%, M^+).

13: Zu einer Suspension von wasserfreiem **5** (1.5 Dioxan) [12], hergestellt aus 0.72 mL (5.4 mmol) Pentacarbonyleisen (gelöst in 5 mL 1,4-Dioxan), 0.24 g (10.7 mmol) Natrium und 0.22 g (1.2 mmol) Benzophenon, in 75 mL THF tropft man bei -60°C innerhalb von 30 min eine Lösung von 2.29 g (5.4 mmol) **1** in 15 mL THF. Nach 3 h wird die resultierende rote Lösung im Ölumpenvakuum bis zur Trockne eingeengt und der verbleibende rot-braune Rückstand in 15 mL Diethylether und 2.5 mL HMPA aufgenommen. Innerhalb von 5 min tropft man bei -70°C 1.05 mL (8.1 mmol) Ethyltrifluormethansulfonat zu, läßt 16 h weiterröhren und zieht die Reaktionslösung bei -60°C auf Kieselgel auf. Säulenchromatographie (SiO_2 , 0°C , Diethylether/Petrolether/Dichlormethan 1:1:1) liefert 0.90 g (1.5 mmol, 28%) **13** als roten Feststoff (Schmp. 91–93 $^\circ\text{C}$).

Empfangen am: 6. April 1995 [Z 7873]

Stichworte: Carbenkomplexe · Kohlenhydrate · Metallmodifizierte Zucker · Optisch aktive Carbenkomplexe

- [1] Übersichten: a) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587. b) R. Aumann, *ibid.* **1988**, *100*, 1512 bzw. **1988**, *27*, 1456; c) L. S. Hegedus, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 691; d) W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, **1991**, S. 1065.
- [2] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 644.
- [3] a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711; b) F. G. A. Stone, *ibid.* **1984**, *96*, 85 bzw. **1984**, *23*, 89.
- [4] Übersichten: a) F. W. Lichtenthaler in *Modern Synthetic Methods* (Hrsg.: R. Scheffold), Helvetica Chimica Acta, Basel, **1992**; b) H. Kunz, K. Rück, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 336.
- [5] Übersichten: a) R. O. Duthaler, A. Hafner, M. Riediker, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 631; b) R. O. Duthaler, A. Hafner, M. Riediker in *Organic Synthesis via Organometallics* (Hrsg.: R. W. Hoffmann, K. H. Dötz), Vieweg, Wiesbaden, **1991**, S. 285; c) R. O. Duthaler, A. Hafner, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 807.

[6] a) T. Kametani, K. Kawamura, T. Honda, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3010; b) J. C.-Y. Cheng, G. D. Daves, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3083; c) P. DeShong, G. A. Slough, V. Elango, G. L. Trainor, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7788; d) P. DeShong, G. A. Slough, V. Elango, *Carbohydr. Res.* **1987**, *171*, 342; e) A. Rosenthal, H. J. Koch, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *871*; f) G. L. Trainor, B. E. Smart, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2447.

[7] Bisher sind nur wenige Zucker-funktionalisierte Carbenkomplexe bekannt: a) Michael-Additionsprodukte von Zuckern an Alkinylcarbenkomplexe: R. Aumann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2773; *ibid.* **1994**, *127*, 725; b) Komplexe des Mangans, Rhodiums, Golds und Platins: H. Fischer, J. Schleu, G. Roth, *ibid.* **1995**, *128*, 373; T. Pill, K. Polborn, W. Beck, *ibid.* **1990**, *123*, 11.

[8] a) M. F. Semmelhack, G. R. Lee, *Organometallics* **1987**, *6*, 1839; b) M. A. Schwindt, T. Lejon, L. S. Hegedus, *ibid.* **1990**, *9*, 2814.

[9] H. S. Isabell, H. L. Frush, *Bur. Stand. J. Res.* **1931**, *6*, 1145.

[10] M. L. Wolfson, M. J. Berkebile, A. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2360.

[11] M. F. Semmelhack, R. Tamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4099.

[12] R. G. Finke, T. N. Sorrell, *Org. Synth.* **1979**, *59*, 102.

Radikalkationische [4 + 2]-Cycloadditionen mit 2-Vinylindolen **

Christoph F. Görtler, Siegfried Blechert* und Eberhard Steckhan

Elektronentransfer-Prozesse (ET-Prozesse) gehören zu den wichtigsten Elementarreaktionen in der Chemie^[1]. Zahlreiche organisch-chemische Reaktionen können darauf zurückgeführt werden. Neben der verstärkten mechanistisch-theoretischen Untersuchung^[2, 4] von ET-Reaktionen in allen Teilbereichen der Chemie findet zunehmend das präparative Potential von Elektronentransfer-Reaktionen Interesse^[3, 4].

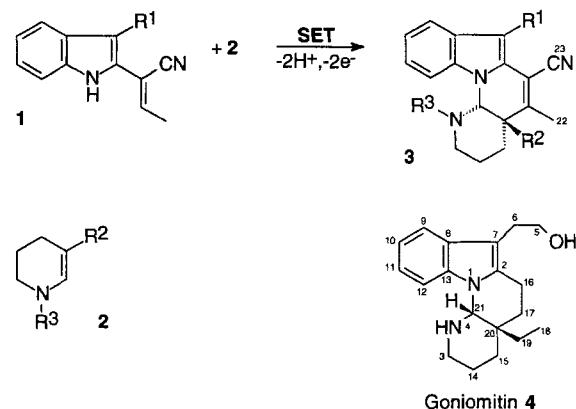
Neutrale Diels-Alder-Reaktionen, die nicht oder nur sehr langsam verlaufen, lassen sich in bestimmten Fällen durch Elektronentransfer – unter Bildung entweder des Dien- oder des Dienophil-Radikalkations – beschleunigen. Das elektronenarme Radikalkation bildet mit der elektronenreichen Komponente das Cycloaddukt-Radikalkation, das im katalytischen Fall mit dem Edukt einen Rückelektronentransfer eingeht. Durch Einelektronenoxidation des Produkt-Radikalkations können Verbindungen höherer Oxidationsstufen gebildet werden.

Die vielseitige Verwendbarkeit von 2-Vinylindolen, insbesondere für Naturstoffsynthesen, ist mehrfach demonstriert worden^[5]. Sie sind nach einem von uns entwickelten Prozeß in sehr großer Variationsbreite leicht erhältlich^[6] und für unterschiedliche Cycloadditionen geeignet. Bislang gelangen Diels-Alder-Reaktionen jedoch nur mit sehr elektronenarmen Dienophilen^[7].

In Elektronentransfer-induzierten Diels-Alder-Reaktionen konnten 2-Vinylindole – entweder unter Photoelektronentransfer-Katalyse oder elektrochemischer Initierung – erstmals auch mit elektronenreichen Dienophilen unter milden Bedingungen und in guten Ausbeuten umgesetzt werden. So berichteten wir

unlängst über die Umsetzung von 2-Vinylindolen **1** mit Cyclohexadienen und Styrolen^[8]. Analoge Reaktionen mit Enamidoestern^[5] führen über eine Eliminierung direkt zu Heteroarenen.

Wir konnten nunmehr diesen Reaktionstyp auch auf relativ elektronenreiche heteroatomsubstituierte Dienophile übertragen. Sowohl bei den 1,4,5,6-Tetrahydropyridinen **2** (Schema 1)



Schema 1. SET = Single Electron Transfer.

als auch bei β -Aminomethacrylsäureestern wie **7** oder -nitrilen wie **5** kommt es im Unterschied zu den bislang bekannten Umsetzungen carbocyclischer Diene und Styrole weder zur Bildung von Carbazolderivaten noch tritt Aromatisierung ein, sondern es werden auf einfache Weise u.a. die auch präparativ interessanten Tetracyclen **3** (Indolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridine) mit dem Pyrrocolin-Grundgerüst von Alkaloiden (z.B. Goniomitin **4**) zugänglich (Tabelle 1). Die Ringschlußreaktion findet hierbei über den Indol-Stickstoff statt. Dies ermöglicht die Elektronentransfer-induzierte [4 + 2]-Cycloaddition mit einem elektrochemisch generierten Vinylindol-Radikalkation.

Tabelle 1. Ergebnisse der ET-induzierten Diels-Alder-Reaktionen von 2-Vinylindolen **1** (Dien) mit 1,4,5,6-Tetrahydropyridinen **2** sowie mit acceptorsubstituierten Enaminen unterschiedlichen sterischen Anspruchs **5** und **7** (Dienophil).

Dien	R ¹	Dieno- phil	R ²	R ³	Pro- dukt	Ausb. [%] [a]
1a	Me	2a	CN	H	3a	68
1b	EtOCH ₂ CH ₂	2a	CN	H	3b	53
1a	Me	2b	COOMe	H	3c	90
1a	Me	2c	COOMe	Me	3d	62
1a	Me	5			6	50
1a	Me	7			8	53

[a] Bezogen auf 80 % Umsatz; siehe Experimentelles.

Durch die potentialkontrollierte Elektrolyse^[10] bei einem Potential, das nur die Einelektronenoxidation des Vinylindols ermöglicht und nicht die des schwerer zu oxidierenden Dienophils, ist sichergestellt, daß primär nur das Radikalkation der Dienkomponente gebildet werden kann.

β -Substituierte Enamine, die nicht über einen radikalstabilisierenden Substituenten wie eine Cyan- oder Methoxycarbonylfunktion verfügen, konnten trotz eines günstigen Oxidationspotentials nicht zur Reaktion gebracht werden. Wir vermuten daher, daß die Stabilisierung einer radikalischen Zwischenstufe

[*] Prof. Dr. S. Blechert, Dipl.-Chem. C. F. Görtler
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 124, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/31423619
E-mail: gurt0531@mailsrrz.rz.tu-berlin.de

Prof. Dr. E. Steckhan
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung (I/69415) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn P. Pritschow danken wir für die Aufnahme von NMR-Spektren.