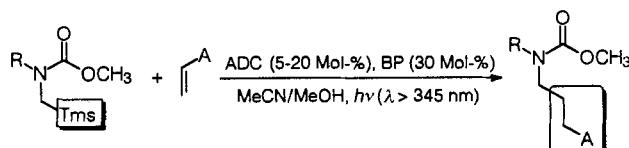


- [15] A. Ruegger, M. Kuhn, H. Lichti, H. R. Loosli, R. Huguenin, C. Quiquerez, W. A. von Wartburg, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 1075.
[16] R. E. Ireland, W. J. Thompson, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4705.
[17] L. A. Carpino, F. A. El, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 695.
[18] R. E. Handschumacher, M. W. Harding, J. Rice, R. J. Drugge, D. W. Speicher, *Science* **1984**, *226*, 544.
[19] H. Husi, M. Zurini, *Anal. Biochem.* **1994**, *222*, 251.
[20] L. D. Zydowsky, F. A. Etzkorn, H. Y. Chang, S. B. Ferguson, L. A. Stoltz, S. I. Ho, C. T. Walsh, *Protein Sci.* **1992**, *1*, 1092.
[21] W. D. Lubell, T. F. Jamison, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3511.
[22] J. Coste, E. Frerot, P. Jouin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2437.
[23] A. Nicholls, K. A. Sharp, B. Honig, *Prot. Struct. Funct. Genet.* **1991**, *11*, 283.

Radikalische C-C-Bindungsknüpfung durch photoelektronentransferkatalysierte Addition von α -Silylcarbamaten an acceptorsubstituierte Alkene**

Eric Meggers, Eberhard Steckhan* und Siegfried Blechert

Lichtinduzierte Reaktionen zwischen Donor- und Acceptor-molekülen haben eine bedeutende Stellung in der Chemie der Radikalionen erlangt^[1]. So ist der photoinduzierte Elektronen-transfer (PET) die Basis einer modernen Variante zur milden Erzeugung von Radikalen^[2]. Durch Einelektronenoxidation entsteht intermediär ein Radikalkation, welches anschließend unter Abspaltung eines Elektrofugs fragmentiert. Uns gelang jetzt die Verwirklichung einer auf diesem Prinzip basierenden Methode zur elektronentransferkatalysierten intermolekularen C-C-Bindungsknüpfung. Unter Einwirkung von UV/Vis-Licht und in Gegenwart katalytischer Mengen von 9,10-Anthracendi-carbonitril (ADC) und Biphenyl (BP) addieren α -Silylcarbamate an acceptorsubstituierte Alkene. Hierbei kommt es zur Bildung γ -acceptorsubstituierter Aminoderivate (Schema 1)^[3].



Schema 1. PET-katalysierte Umsetzung von α -Silylcarbamaten mit acceptorsubstituierten Alkenen (A = Acceptor). Tms = Trimethylsilyl, für A und R siehe Tabelle 1.

Wir realisierten diese Umsetzung mit den in Tabelle 1 aufgeführten Edukten^[4]. Die Ergebnisse weiterer Reaktionen mit acceptorsubstituierten Alkenen deuten darauf hin, daß dieser Reaktionstyp allgemeingültigen Charakter hat. Elektronenreiche Alkene wie Cyclohexen und 1-Hexen reagieren jedoch nicht.

[*] Prof. Dr. E. Steckhan, E. Meggers

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/735683
E-mail: steckhan@uni-bonn.de

Prof. Dr. S. Blechert

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

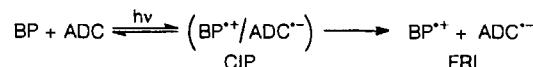
[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung (I/69415), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. E. M. dankt der Theodor-Laymann-Stiftung für ein Stipendium.

Tabelle 1. Durchgeführte Additionsreaktionen.

α -Silylcarbamat	Aiken	Additionsverb. [a]	Ausbeute [%]
			4 62 [b]
			5 25 [b]
			6 46 [b]
			7 60-67 [c]
			8 32 [c, e]
			9 ca. 75 [d, e]

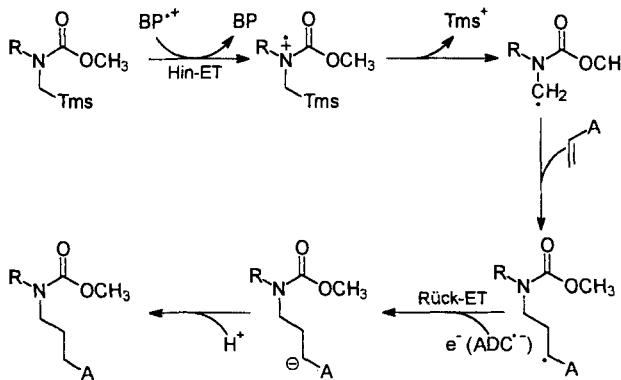
[a] Alle Additionsverbindungen sind anhand von ^{13}C -NMR (DEPT), ^1H -NMR, IR, MS, Hochauflösungs-MS und CHN-Analyse vollständig charakterisiert. Von 9 konnte wegen seiner Zersetzung keine Elementaranalyse erhalten werden. Typische Daten siehe experimenteller Teil. [b] Isolierte Ausbeuten. [c] Gaschromatographisch bestimmte Ausbeuten. [d] Die Ausbeute wurde gaschromatographisch abgeschätzt. [e] 9 entsteht im Diastereomerenverhältnis von ca. 2/1, während von 8 nur ein Diastereomer gefunden wurde.

Für die Reaktion kann folgender Mechanismus angenommen werden: Das durch eine ET-Quenchreaktion zwischen dem primären Elektronendonator BP ($E_{\text{ox}} = 1.98$ V vs. SCE) und dem photochemisch angeregten ADC ($E_{\text{red}}(\text{S}1) = 2.0$ V vs. SCE)^[5] entstehende Biphenylradikalkation (Schema 2) oxidiert in einer anschließenden Einelektronentransfer(SET)-Reaktion das α -Silylcarbamat ($E_{\text{ox}} \approx 1.45$ V vs. Ag/AgCl)^[6] zum Radikalkation (Redoxphotosensibilisierung)^[7].



Schema 2. Redoxphotosensibilisierung mit ADC und BP (CIP = Kontaktionenpaar, FRI = Freie Radikalionen).

Nach der Silylgruppenabspaltung^[8] wird das gebildete nucleophile Radikal durch eine Verbindung mit einer elektronenarmen Doppelbindung abgefangen. Der Rückelektronen-transfer von einem ADC-Radikalanion auf das entstandene Sekundärradikal und die nachfolgende Protonierung schließen die ET-Katalyse ab (Schema 3). Als Alternative nicht auszuschließen ist, daß auf der Stufe des α -Carbonylradikals ein



Schema 3. Möglicher Mechanismus für den ET-katalysierten Ersatz der Silylgruppe.

Wasserstoffatom vom Solvens abgespalten wird. Als Nebenprodukt erhält man stets geringe Mengen eines Tms/H-Substitutionsproduktes durch Reaktion des Primärradikals mit dem Lösungsmittel^[9]. Das Ausmaß dieser Nebenreaktion hängt sowohl von der Reaktivität der Alkene als auch von der Alkenkonzentration ab. Die Reaktivität der Alkene gegenüber dem intermEDIÄR auftretenden, stark nucleophilen α -N-substituierten Radikal korreliert mit der Elektronendichte an der Doppelbindung^[10]. Bei sehr reaktiven Alkenen treten Oligo- und Polymerisierungen auf. In diesem Fall gelingt die Reaktion durch eine modifizierte Reaktionsführung. Gibt man das Alken während der Belichtung kontinuierlich zu, lässt sich die Ausbeute im Fall der Umsetzung von **1** mit *N*-Methylmaleimid maximieren^[11] (Abb. 1).

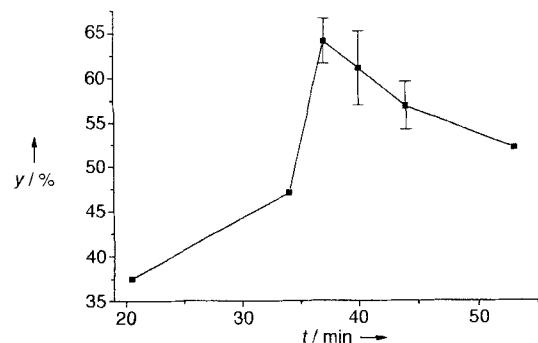


Abb. 1. Abhängigkeit der Ausbeute γ an **7** (Ordinate) von der Geschwindigkeit der Zugabe des reaktiven *N*-Methylmaleimid (Zugabezeit t auf der Abszisse = Zeit, nach welcher 1.1 Äquivalente Alken kontinuierlich zugegeben waren).

Außer mit ADC und BP führten wir die Reaktion auch mit anderen Sensibilisatoren durch. Als Testreaktion diente die Umsetzung von **1** mit Maleinsäuredimethylester zu **4**^[12]. Nur mit *N*-Methyl-2,4,6-triphenyl-pyridiniumtetrafluoroborat (TP-NMP)^[13] ließen sich Ergebnisse erzielen, die mit denen der ADC/BP-Cosensibilisierung konkurrieren können (Abb. 2). So sind zwar alle getesteten Sensibilisatoren thermodynamisch in der Lage, im angeregten Zustand α -Silylcarbamate zu oxidieren^[14], ein großes Problem bei photoinduzierten Elektronentransferreaktionen ist jedoch der meist sehr schnell verlaufende Rückelektronentransfer in dem intermediär entstehenden solvatisierten Radikalionenpaar CIP (Schema 2). Dagegen ist bei dem Sensibilisatorpaar ADC/BP die Quantenausbeute für die Bildung der freien Radikalionen nach erfolgtem SET sehr hoch^[15]. Das hierbei gebildete freie Biphenyl-Radikalkation

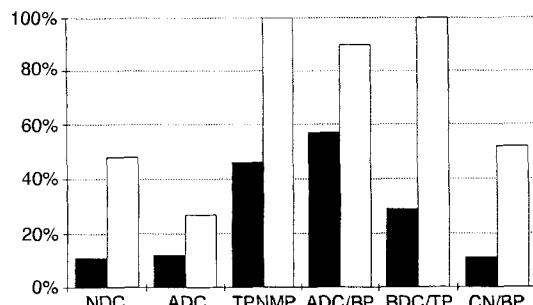


Abb. 2. Vergleich der Eignung mehrerer Verbindungen als Sensibilisatoren für die photosensibilisierte Umsetzung von **1** mit Maleinsäuredimethylester zu **4**. NDC = 1,4-Naphthalindicarbonitril, BDC = 1,4-Benzoldicarbonitril, TP = Triphenylen, CN = 1-Naphthalincarbonitril, geschwärzte Balken = Ausbeute, weiße Balken = Umsatz.

kann anschließend diffusionskontrolliert das α -Silylcarbamat oxidieren. BP ist also ein besonders effektiver Mediator der PET-Reaktion zwischen ADC und einem sekundären Elektronendonator.

Die vorgestellte Reaktion ist offenbar allgemein verwendbar und stellt eine milde Methode der PET-katalysierten intermolekularen C-C-Bindungsknüpfung dar. Derzeit untersuchen wir die Eignung dieser Reaktion für andere Substrate wie α -Silylether und α -Silylsulfide.

Experimentelles

Als Lichtquelle diente eine 450 W-Xenonlampe mit Wellenlängenfilter. Die Reaktionslösungen wurden jeweils vor und während der Belichtung mit Argon gespült und im Wasserbad gekühlt. **4** (analog für **5** und **6**): 122 mg **1** (0.5 mmol), 140 mg Maleinsäuredimethylester (1 mmol), 23.1 mg BP (0.15 mmol), 11 mg ADC (0.05 mmol) und 6 mL MeCN/MeOH 2/1 wurden in einem Duran-Reagenzglas zusammengegeben und unter Röhren und Wasserkühlung 7 h belichtet (Filter für $\lambda > 345$ nm). Nach der halben Belichtungszeit wurden nochmals 11 mg ADC zugegeben. Anschließend wurde vom Lösungsmittel abdestilliert, mit wenig Ether aufgenommen und ausgefallenes ADC abfiltriert. Nach einer Flash-Chromatographie auf Kieselgel mit Petrolether (40/60)/Essigsäureethylester 10/3 ($R_f = 0.25$) erhielt man 98.5 mg (62%) eines schwach gelben Öles. 1 H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.95–1.85 (m, 10H), 2.5 (dd, J = 17, 4.8 Hz, 1H), 2.7 (dd, J = 17, 8.7 Hz, 1H), 3.1 (br., 1H), 3.4 (m, 2H), 3.66 (s, 6H), 3.68 (s, 3H), 3.7 (br., 1H); 13 C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 25.14, 25.76, 30.55, 33.32, 41.68, 44.84, 51.55, 51.74, 52.22, 56.89, 156.28, 171.91, 173.49; IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2934, 2857, 1741, 1701, 1439, 1167, 1010, 895, 774 cm⁻¹; MS (180 °C, EI/DE): m/z (%): 315(2), 272(21), 256(35), 202(22), 200(12), 170(93), 159(20), 127(17), 114(11), 88(100), 83(14), 71(10), 59(16), 55(24); Hochauflösungs-MS (70 °C, EI/DE): ber. (C₁₅H₂₅NO₆) 315.1682, gef. 315.1682; CHN-Analyse: ber. C 57.11, H 7.99, N 4.44; gef. C 57.43, H 7.97, N 4.38.

7: 10 mg **1** (0.041 mmol), 2.5 mg BP (0.016 mmol) und ca. 1 mg ADC (0.004 mmol) wurden zusammen mit 5 mL MeCN/MeOH 3/2 in einem Duran-Reagenzglas vorgelegt. Eine Lösung aus 5 mg *N*-Methylmaleimid (0.045 mmol) in 3 mL MeCN/MeOH 3/2 wurde während der ca. 40minütigen Belichtung ($\lambda > 345$ nm) kontinuierlich zugetropft (siehe Abb. 1). Nach einer Flash-Chromatographie auf Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester 5/1 erhielt man die Additionsverbindung.

8: 10 mg **2** (0.038 mmol), 2.5 mg *N*-Methylmaleimid, 1.85 mg BP (0.012 mmol) und ca. 1 mg ADC (0.004 mmol) wurden in 5 mL MeCN/MeOH 3/2 zusammengegeben. Während der Belichtungszeit von 2 h ($\lambda > 345$ nm) wurden weitere 3 × 2.5 mg *N*-Methylmaleimid (insgesamt 0.09 mmol) im Abstand von jeweils 30 min zugegeben. Die Isolierung der Additionsverbindung erfolgte durch Flash-Chromatographie auf Kieselgel mit Ether/Cyclohexan 2/1.

9: 15 mg **3** (0.051 mmol), 4 mg *N*-Methylmaleimid (0.036 mmol), 2.3 mg BP (0.015 mmol) und ca. 2 mg ADC (0.009 mmol) wurden in 5 mL MeCN/MeOH 3/2 über einen Zeitraum von 2.25 h ($\lambda > 345$ nm) belichtet. Analog wie bei der Synthese von **8** gab man weitere 2 × 4 mg *N*-Methylmaleimid (insgesamt 0.11 mmol) im Abstand von jeweils 45 min zu.

Die Reaktionen konnten auf größere Ansätze übertragen werden. Eine Veränderung von Reaktionsparametern bei Verwendung des sehr reaktiven *N*-Methylmaleimids (Additionsverbindungen **7**, **8** und **9**) erforderte jedoch jeweils eine neue Optimierung der Reaktionsdurchführung.

Eingegangen am 5. April,
veränderte Fassung am 5. Juli 1995 [Z 7871]

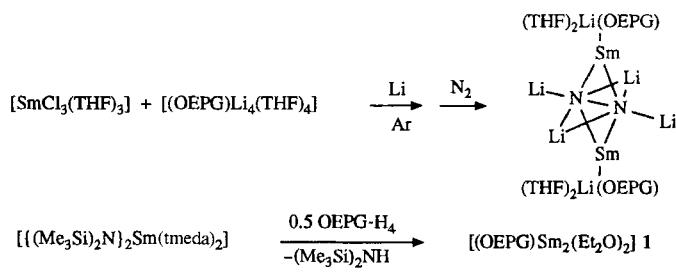
Stichworte: Cossensibilisierung · Oxidative Fragmentierungen · Photoelektronentransfer · Radikaladditionen · Sensibilisierung

- [1] Zum PET siehe J. Mattay, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 825; *Synthesis* **1989**, 233.
- [2] Zur PET-induzierten oxidativen Fragmentierung siehe A. Albini, M. Mella, M. Freccero, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 575.
- [3] Bisher gelangen nur ADC- und NDC-sensibilisierte Radikalcyclisierungen: W. Xu, Y. T. Jeon, E. Hasegawa, U. C. Yoon, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 406; Y. T. Jeon, C.-P. Lee, P. S. Mariano, *ibid.* **1991**, *113*, 8847; S. K. Khim, P. S. Mariano, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 999; G. Pandey, G. D. Reddy, G. Kumaraswamy, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 8185. Berichtet wurde auch von einer ADC-sensibilisierten Addition von *N*-(Trimethylsilyl)methyl-*N,N*-diethylamin an Cyclohexenon und 4,4-Dimethylcyclohexenon ohne Nennung von Ausbeuten. Bei dieser Reaktion entsteht nach Angaben der Autoren ein Tms-haltiges und ein Tms-freies Additionsprodukt: E. Hasegawa, W. Xu, P. S. Mariano, U.-C. Yoon, J.-U. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8099; siehe auch X.-M. Zhang, P. S. Mariano, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1655.
- [4] Die α -Silylcarbamate wurden durch Alkylierung primärer Amine mit α -Halogengalkylsilanen und anschließende Umsetzung mit Chlorameisensäuremethylester synthetisiert.
- [5] Reduktionspotentiale der wichtigsten Sensibilisatoren: H. D. Roth, *Top. Curr. Chem.* **1992**, *163*, 131.
- [6] Oxidation von α -Silylcarbamaten: J. Yoshida, S. Isoe, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6621.
- [7] Zur Redoxphotosensibilisierung siehe S. Tazuke, N. Kitamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 515; T. Majima, C. Pac, A. Nakasone, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4499.
- [8] Die Desilylierung von Amin-Radikalkationen lässt sich durch Silophile wie MeOH beschleunigen: X. Zhang, S.-R. Yeh, S. Hong, M. Freccero, A. Albini, D. E. Falvey, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4211.
- [9] Diese Reaktion kann auch gezielt zur Desilylierung und z.B. Einführung von Deuteriumatomen genutzt werden. Die ADC/BP-sensibilisierte Belichtung von **1** in MeCN liefert die Tms/H-Austauschverbindung als Hauptprodukt.
- [10] Addition von Radikalen an Alkene: B. Giese, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 753.
- [11] Die Geschwindigkeit des Zutropfens von Lösungen von *N*-Methylmaleinimid in MeCN/MeOH wurde variiert und die Ausbeuten über Gaschromatographie bestimmt (siehe experimenteller Teil).
- [12] 10 mg **1** (0.04 mmol), 12 mg Maleinsäuredimethylester (0.08 mmol) und ca. 0.1 mmol Sensibilisator wurden jeweils in 4 mL MeCN/MeOH 3/1 über einen Zeitraum von 3 h belichtet und die Ausbeuten gaschromatographisch bestimmt.
- [13] Pyrylium- und Pyridiniumsalze als Sensibilisatoren für PET-Reaktionen: M. Martiny, E. Steckhan, T. Esch, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1671.
- [14] 2,4,6-Triamisylpyryliumtetrafluoroborat (TAP) ist ungeeignet. Dieser Sensibilisator kann das intermedial aufstrebende Primäräradikal aus dem elektronischen Grundzustand heraus oxidieren. So erhielten wir bei TAP-sensibilisierter Belichtung von **1** in MeCN/MeOH als Hauptreaktion den Austausch der Silylgruppe gegen eine Methoxygruppe.
- [15] Effektiver ET mit ADC/BP: I. R. Gould, D. Ege, J. E. Moser, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4290.

Damit liegt unserer Kenntnis nach erstmals eine Kristallstrukturanalyse eines zweikernigen Komplexes mit zweiwertigem Lanthanoid und kurzem Metall-Metall-Abstand vor. Dies ist aus zwei Gründen von besonderem Interesse:

Erstens kann das bemerkenswerte chemische Verhalten des zweiwertigen Metalls unter der Annahme einer radikalähnlichen Natur von Samarium(II)^[12] gut verstanden werden. Sie ist jedoch nicht mit dessen f⁶-Elektronenkonfiguration erklärbar. Informationen über zweiwertige Lanthanoide liegen zwar nicht vor, sicher ist jedoch, daß die f-Elektronen der Elektronenhülle verborgen sind und dort nur schwach von einem Kristalfeld beeinflußt werden. Nach neueren theoretischen Arbeiten sollen f-Orbitale dagegen eine bedeutende Rolle bei der Bildung von Metall-Metall-Bindungen in verbrückten Actinoidenkomplexen^[13] spielen. Folglich wollten wir untersuchen, ob es möglich ist, Dimere von niedervalenten Lanthanoide mit kurzer M-M-Bindung herzustellen.

Zweitens bildet sich bei der Reaktion von OEPGLi₄ mit [SmCl₃(THF)₃] ein Komplex, der nach Reduktion einen zweikernigen Komplex mit side-on gebundenem Distickstoff liefert^[4]. Wie die Kristallstrukturanalyse ergab, ist der Distickstoffligand in einem Sm₂Li₄-Oktaeder eingeschlossen (Schema 1). Der sehr große N-N-Abstand (1.525 Å) deutet auf



Schema 1. OEPG-H₄ = Octaethylporphyrinogen.

Distickstoff in reduzierter Form hin und unterscheidet sich stark von dem sehr kurzen N-N-Abstand (1.088 Å) in [(Cp^{*}Sm)₂(N₂)] (Cp^{*} = C₅Me₅), das ebenfalls side-on gebundenen Distickstoff^[5] enthält. Außerdem führte uns die kürzlich beschriebene Side-on-Koordination von Distickstoff an eine kationische Dilithiumeinheit^[6] zu der Überlegung, daß die vier Lithiumatome in [{(OEPG)Sm[Li(THF)₂]}₂(N₂Li₄)] eine wichtige Rolle spielen, und zwar nicht nur bei der Bildung der zweikernigen Struktur über ein Netzwerk verbrückender Wechselwirkungen, sondern auch zur Stabilisierung des Distickstoffliganden selbst. Für die Untersuchung des Einflusses der Lithiumatome auf die Stabilisierung des Distickstoffliganden war es folglich wichtig, die Darstellung eines OEPG-Samarium(II)-Komplexes in Abwesenheit von Alkalimetallkationen zu versuchen.

Die Reaktion von [{(Me₃Si)₂N}₂Sm(tmeda)]^[7] (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin), das leicht in situ hergestellt werden kann, mit 0.5 Äquiv. OEPG-H₄ verlief nach Schema 1 bei Raumtemperatur unter N₂ oder Ar als Schutzgas. Die Farbe wechselte beim Mischen der Reaktanten von blauviolett nach intensiv rot, und durch Kristallisation aus Ether wurden gut ausgebildete, tiefrote, sehr lufteinflößliche Kristalle der Formel **1** in zufriedenstellender Ausbeute (57 %) isoliert. Während das IR-Spektrum von **1** die charakteristischen Absorptions des OEPG-Liganden bei 3075, 1035 und 570 cm⁻¹ zeigt, waren im ¹H-NMR-Spektrum nur breite, über einen weiten Bereich verteilte Resonanzsignale zu sehen. Die Formel von **1** wurde deshalb aus den analytischen Daten abgeleitet. Der Komplex

Der erste zweikernige Komplex mit niedervalentem Samarium und kurzer Sm-Sm-Bindung**

Jae-Inh Song und Sandro Gambarotta*

Während des letzten Jahrzehnts wurde eine beeindruckende Vielfalt von Umsetzungen entdeckt^[1], an denen zweiwertiges Samarium beteiligt war. Dies wirkte als Stimulans für die Synthese weiterer Samarium(II)-Komplexe, und wir beschreiben nun die Darstellung und Charakterisierung des Dimers [$(\text{OEPG})\text{Sm}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$] (OEPG-H₄ = Octaethylporphyrinogen).

* Prof. Dr. S. Gambarotta, J.-I. Song
Department of Chemistry, University of Ottawa
Ottawa, ON K1N 6N5 (Kanada)
Telefax: Int. + 613/562-5170
E-mail: SGAMBARO@OREO.CHEM.UOTTAWA.CA

** Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council gefördert.