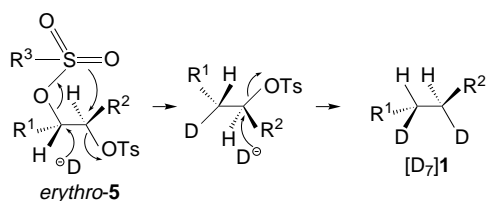


sowohl die katalytische Dihydroxylierung von Olefinen mit OsO_4 als auch die Bildung von Tosylestern eingehend untersuchte Reaktionen sind.

Eine mögliche Erklärung für dieses unerwartete Ergebnis wird am Beispiel von *erythro*-5-Ditosylat (Schema 2) verdeutlicht. Während der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution einer Tosylatgruppe



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung von $[\text{D}_7]\mathbf{1}$ aus *erythro*-5.

durch ein Deuterid-Ion kann die Tosylatabgangsgruppe die vicinale Tosylatgruppe durch einen Rückseitenangriff substituieren, was zu einer Konfigurationsumkehr führt. Die zweite Inversion an diesem C-Atom erfolgt durch Substitution der verbleibenden Tosylatgruppe durch ein weiteres Deuterid-Ion. Das Ausmaß der Reduktion, welche zusätzlich nach dem a priori zu erwartenden Mechanismus stattfindet, wurde nicht quantifiziert. Die Tatsache, daß das Isotopomenverhältnis der (*Z*)- und (*E*)-11-Tetradecensäuremethylester, welche sowohl aus $[\text{D}_7]\mathbf{1}$ und $[\text{D}_7]\mathbf{2}$ gebildet werden, demjenigen ähnelt, das erhalten wird, wenn beide Verbindungen durch direkte Deuterierung der Doppelbindung hergestellt werden,^[2] spricht jedoch dafür, daß der unerwartete Mechanismus den erwarteten weitgehend dominiert. Wie bereits erwähnt, wurde eine ähnliche Reaktion von Lin und Shi^[8] für die nucleophile Substitution eines 1,2-Dimesylats (Mesylat = Methansulfonat) durch ein Tosylamin beschrieben. Derartige anchimere Effekte treten jedoch nicht generell auf. Beispielsweise reagiert ein cyclisches vicinales Dimesylat mit Natriumazid zu einem vicinalen Diazidodivat, welches durch eine einmalige $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution an beiden Kohlenstoffatomen gebildet wird.^[14] Ähnliches wird für die Reaktion der Ditosylate *erythro*- und *threo*-5 (Schema 1) mit CsF in Polyethylenglycol festgestellt, welche die entsprechenden *erythro*- bzw. *threo*-Difluoride liefert.^[15]

Wir haben die Nützlichkeit enzymatischer Reaktionen als analytische Werkzeuge zum Nachweis von Konfigurationsänderungen demonstriert, die mit den gängigen analytischen Verfahren nicht zugänglich sind. Unsere Ergebnisse zeigen, daß die Einführung von Deuteriumatomen zur Isotopenmarkierung durch die Reduktion vicinaler Ditosylate (und wahrscheinlich auch verwandter Sulfonsäureester) mit Lithium-aluminiumdeuterid mit Vorsicht durchzuführen ist, wenn die Konfiguration der Produkte von Bedeutung ist.

Eingegangen am 22. Juni 1998 [Z12030]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 164–166

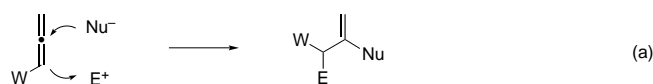
Stichwörter: Fettsäuren • Deuterierungen • Enzyme • Reaktionsmechanismen

- [1] W. L. Roelofs, L. Bjostad, *Bioorg. Chem.* **1984**, 12, 279–298.
- [2] I. Navarro, I. Font, G. Fabrias, F. Camps, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11335–11336.
- [3] W. Boland, C. Frossl, M. Schottler, M. Toth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1155–1157.
- [4] G. J. Schroepfer, K. Bloch, *J. Biol. Chem.* **1965**, 240, 54–63.
- [5] H. G. Enoch, A. Catala, P. Strittmatter, *J. Biol. Chem.* **1976**, 251, 5095–5103.
- [6] P. H. Buist, D. M. Marecak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5073–5080.
- [7] Enzymatische Synthese der enantiomerenreinen *vic*-dideutierten Palmitinsäuren: C. Frossl, W. Boland, *Tetrahedron* **1993**, 49, 6613–6618.
- [8] G.-Q. Lin, Z.-K. Shi, *Tetrahedron* **1997**, 53, 1369–1382.
- [9] V. VanRheenen, R. C. Kelly, D. Y. Cha, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 23, 1973–1976.
- [10] K. B. Wirberg, J. G. Pfeiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 11, 553–564.
- [11] H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 849–856.
- [12] T. Martinez, G. Fabrias, F. Camps, *J. Biol. Chem.* **1990**, 265, 1381–1387.
- [13] P. H. Buist, B. Behrouzian, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6295–6296.
- [14] M. Torneiro, W. C. Still, *Tetrahedron* **1997**, 53, 8739–8750.
- [15] J. Navarri, MsD (Master's) thesis, Universität Barcelona, **1998**.

Neuartige 1,3-Sulfonyl-Verschiebung bei der Addition von Enolethern an Allenylsulfonamide – ein effizienter Zugang zu Tetrahydropyridinen**

Yoshikazu Horino, Masanari Kimura, Yoshinori Wakamiya, Toshiya Okajima und Yoshinao Tamaru*

Wegen der Spannung im Grundzustand und der allylischen Stabilisierung des resultierenden Carbanions sind Allene mit elektronenziehenden Substituenten (W) sehr leicht nucleophil am zentralen sp -Kohlenstoffatom angreifbar [Gl. (a)].^[1]



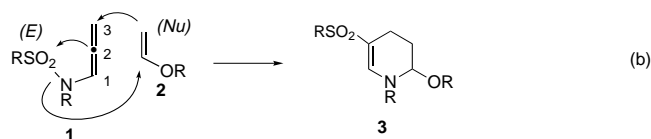
Dagegen sind nucleophile Additionen am terminalen sp^2 -Kohlenstoffatom von Allenen schwierig,^[2] da ein Substituent fehlt, der die entstehende negative Ladung am zentralen Kohlenstoffatom stabilisieren könnte.^[3] Wir berichten nun

[*] Prof. Dr. Y. Tamaru, Y. Horino, Dr. M. Kimura, Y. Wakamiya
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Nagasaki University
1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852–8521 (Japan)
Fax: (+81)958-47-9008
E-mail: tamaru@net.nagasaki-u.ac.jp

Dr. T. Okajima
Department of Chemistry, Faculty of Culture and Education
Saga University
1 Honjo, Saga 840–8502 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert. Wir danken Herrn Y. Ohhama (NMR-Messungen) und Frau J. Nagaoka (Röntgenstrukturuntersuchungen) für ihre hervorragende technische Unterstützung.

über die Umsetzung von *N*-Allenylsulfonamiden **1** mit Enolethern **2**, bei der eine neuartige 1,3-Verschiebung der Sulfonylgruppe in guten bis hervorragenden Ausbeuten zu Tetrahydropyridinen **3** führt [Gl. (b)]. Diese Reaktion startet höchstwahrscheinlich mit einem nucleophilen Angriff von **2**



am terminalen Atom der C2-C3-Doppelbindung, die durch die räumlich nahe Sulfonylgruppe aktiviert ist (Through-space- $\pi_{C2-C3}^*-\sigma_{N-S}^*$ -Wechselwirkung).

Kürzlich fanden wir in unserer Arbeitsgruppe heraus, daß das 4-Vinyliden-1,3-oxazolidin-2-on **1a** beim Erhitzen mit elektronenarmen oder konjugierten Alkenen (z. B. Styrol, 1,3-Butadien) auf 70–100 °C leicht in einer [2+2]-Cycloaddition reagiert, die über einen konzertierten $[\pi_{2s}+\pi_{2s}+\pi_{2s}]$ -Übergangszustand vom Hückel-Typ in hervorragenden Ausbeuten zu Cyclobutanderivaten **4** führt.^[4] Mit Methylacrylat **2a** (80 °C, 22 h) beispielsweise entsteht in 73% Ausbeute **4a** (Schema 1). Überraschenderweise stellte sich im Verlauf unserer Untersuchungen heraus, daß Methyl- β -methoxyacrylat (*E*)-**2b** völlig anders reagiert als **2a** (Schema 1): Beim Erhitzen eines Gemischs aus **1a** (0.5 mmol) und (*E*)-**2b** (20 mmol) 23 h unter N₂ auf 70 °C entstand selektiv das bicyclische Tetrahydropyridin-Derivat *trans*-**3b** (59%). Das erwartete [2+2]-Cycloaddukt **4b** konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden. Die Bildung von *trans*-**3b** spricht eindeutig dafür, daß eine Spaltung der N-SO₂-Bindung und eine Wanderung der Sulfonylgruppe vom Stickstoff zum C1'-Kohlenstoff (1,3-Sulfonyl-Verschiebung) stattfinden.

Die in Tabelle 1 zusammengefaßten Enolether, die sowohl acyclische (**2b–d**, **2i**) und cyclische Aldehyd-Enolether (**2e–g**) als auch acyclische (**2k**) und

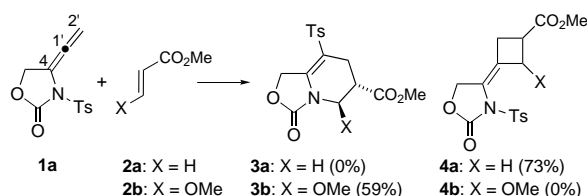
cyclische Keto-Enolether (**2h**, **2j**) umfassen, verhielten sich alle ähnlich und reagierten ausschließlich zu Produkten **3**. Alle Produkte wurden durch IR-, ¹H-NMR- (400 MHz), ¹³C-NMR-Spektroskopie (100 MHz), hochauflösende Massenspektrometrie und/oder Elementaranalysen vollständig charakterisiert. Die Strukturen von **3f** und **3j** wurden zudem röntgenographisch bestimmt; in ihnen besetzen die Alkoxy-Substituenten an C2 eine quasi-axiale Position am Tetrahydropyridin-Ring. Auf diese Art ist die elektrostatische Abstoßung durch das Carbonylsauerstoffatom der Oxazolidinoneinheit minimiert.

Tabelle 1. Neuartige Additions- und Cyclisierungsreaktion von 4-Vinyliden-1,3-oxazolidin-2-onen **1a–c** und Enolethern **2**.

Umsetzung	1	2	Reaktionsbedingungen ^[a]	Produkte (Ausb. [%] ^[b])
1			100/8	 3c (92)
2	1a		80/24	 3d (75)
3	1a		100/24	 3e , n = 1 (75)
4	1a		80/12	 3f , n = 2 (89)
5	1a		80/48	 3g (60)
6	1a		70/6	 3h (88) ^[c]
7			80/33	 3i (90) ^[d]
8	1b		70/15	 3j (72)
9	1b		80/85	 3k (66)
10			70/45	 3l (74)

[a] Angegeben ist jeweils die Reaktionstemperatur in °C und die Reaktionszeit in h. Eine Mischung aus **1** (0.5 mmol) und **2** [**2b** (10 mmol, *E:Z* > 99:1), **2c** (50 mmol in 1 mL Dioxan), **2d** (10 mmol, *E:Z* = 1:17; zurückgewonnenes **2d**: *E:Z* = 1.3:1), **2e** (40 mmol in 1 mL Dioxan), **2f** (10 mmol in 1 mL Dioxan), **2g** (10 mmol in 1 mL Dioxan, in abgeschmolzenem Röhrchen), **2h** (5 mmol in 0.4 mL Dioxan), **2i** (5 mmol, *E:Z* = 1:10, in 1 mL Dioxan; zurückgewonnenes **2i**: *E:Z* = 1:2), **2j** (10 mmol) oder **2k** (40 mmol in 0.5 mL Dioxan)] wurde unter N₂ erhitzt. [b] Die Ausbeuten beziehen sich auf spektroskopisch reine Verbindungen **3**. [c] Gesamtausbeute an **3h** (59%) und seinem desilylierten OH-Derivat (29%). [d] *trans*-**3i**:*cis*-**3i** = 1:4.

Im folgenden sei auf einige der Ergebnisse in Tabelle 1 genauer eingegangen: 1) Von Furan ist bekannt, daß es als 4π -Komponente zu Diels-Alder-Reaktionen mit Allenen neigt.^[5] Hier dagegen fungierte es als Dienolether; es reagierte vermutlich als C2-Nucleophil und ergab selektiv **3g** (Umsetzung 5), ein Regioisomer, das sich in der Position des Sauerstoffs substituenten am Tetrahydropyridin-Ring von den anderen Verbindungen **3** unterscheidet (C3-O bei **3g**, C2-O sonst). 2) C2-disubstituierte Verbindungen **3** (z. B. **3h**, **3k** und **3l**) konnten trotz der starken Abstoßung^[6] zwischen der Carbonylgruppe am Oxazolidinonring und den C2-Substituenten in exzellenter Ausbeute hergestellt werden. 3) Die Reaktion ist hoch stereoselektiv; sie führt zu Produkten, in denen die Konfiguration der eingesetzten Alkene erhalten bleibt: (*Z*)-**2d** (*E*:*Z* = 1:17) lieferte ausschließlich *cis*-**3d** (Umsetzung 2). Die Konfiguration C2-OMe_{ax}/C3-Phenyl_{eq} wurde aus 400 MHz-¹H-NMR-Daten abgeleitet: ³*J*(C2H_{ax}-C3H_{ax}) = 2.2, ³*J*(C3H_{ax}-C4H_{ax}) = 13.4, ³*J*(C3H_{ax}-C4H_{eq}) = 3.7 Hz; bei Einstrahlung in das Signal von C3H_{ax} nahm die integrierte Intensität der Signale von C2H_{eq} und C4H_{eq} erheblich zu (um 14 bzw. 11 %).^[7] Analog reagierte (*E*)-**2b** (*E*:*Z* > 99:1) nur zu *trans*-**3b** (Schema 1) und *trans*-**3j** (Umsetzung 8). Bei der Reaktion von (*Z*)-**2i** (*E*:*Z* = 1:10, Umset-

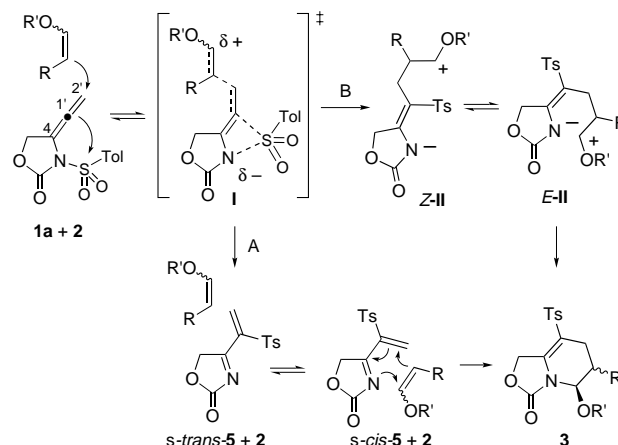


Schema 1. Umsetzungen von **1a** mit elektronenarmen Alkenen.

zung 7) war die Stereoselektivität geringer: Es wurde ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-**3i** im Verhältnis 4:1 erhalten. Bei der Reinigung des Reaktionsgemischs durch Säulenchromatographie über Kieselgel konnte keine Epimerisierung an C2 von **3i** festgestellt werden.

In Schema 2 sind zwei denkbare Reaktionswege dargestellt, mit denen die selektive Bildung von **3** erklärt werden kann.^[8] Im Übergangszustand **I** ist die Elektronendichte von der C1'-C2'-Doppelbindung auf die Sulfonamid-Gruppierung verschoben und so die N-S-Bindung geschwächt. Zugleich wird die Elektronendichte im Carbamat durch Konjugation über die C4-C1'-Doppelbindung verringert; dies ermöglicht die 1,3-Sulfonyl-Verschiebung^[9, 10] und die Isomerisierung von **1a** in das *s-trans*-1-Azabutadien **5** (Weg A). Die Verbindung **2** erfährt dabei selbst eine *E-Z*-Isomerisierung. Tatsächlich isomerisierten die Verbindungen **2d** und **2i** bei der Reaktion mit **1**; sie wurden mit *E*:*Z*-Verhältnissen von 1.3:1 (Umsetzung 2) bzw. 1:2 (Umsetzung 7) zurückgewonnen. War kein **1** zugegen, trat keine Isomerisierung von **2d** und **2i** ein. War kein **2** zugegen, blieb **1b** (in Dioxan bei 80 °C, 24 h) unverändert und konnte quantitativ zurückgewonnen werden. **1a** dagegen isomerisierte schon bei 60 °C unter 1,3-H-Verschiebung in wechselnder Ausbeute zu 3-Tosyl-4-vinyl-4-dihydrooxazol-2-on (15–50 %, Reaktion in Dioxan, 10 h)^[11] und zersetzte sich beim Erwärmen auf 80 °C (24 h) vollständig in

ein nicht auftrennbares, teerartiges Gemisch. **1** begünstigt also die Isomerisierung von **2**, und **2** regt die 1,3-Sulfonyl-Verschiebung von **1** (die zum Intermediat **5**^[12] führt) statt der 1,3-H-Verschiebung an. Das Zwischenprodukt **5** sollte sehr leicht Hetero-Diels-Alder-Reaktionen mit Enolethern eingehen^[13] und so mit (*Z*)-**2** (aus sterischen Gründen wahrscheinlich besser als mit (*E*)-**2**) zu den *cis*-2,3-disubstituierten Verbindungen **3**^[14] reagieren, und zwar entweder ausschließlich (Umsetzung 2) oder selektiv (Umsetzung 7).



Schema 2. Zwei denkbare Wege zu den Tetrahydropyridinen **3**.

Der Reaktionsweg B kann insbesondere bei Umsetzungen mit Enolethern, die starke Elektronendonoren sind und daher zwitterionische Spezies vom Typ **II** stabilisieren können (z. B. Keto-Enolether und Furane^[15]), einen Beitrag zum Verlauf der Reaktion leisten.

Wir haben hier die Umsetzung von Allenylsulfonamiden **1** mit einer Reihe von Enolethern **2** vorgestellt, bei der als Ergebnis einer neuartigen Cyclisierungsreaktion in guten bis hervorragenden Ausbeuten bi-, tri- und tetracyclische Tetrahydropyridine **3** entstehen. Höchstwahrscheinlich verläuft die Reaktion über eine durch den Enolether aktivierte Isomerisierung von **1** zu **5** und dessen Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit **2** (siehe Schema 2). Derzeit untersuchen wir Reaktionen von **1** mit elektronenreichen Alkenen (Enaminen, Allylsilanen und -stannanen) und weichen Lewis-Basen (Phosphanen, niedervalenten Übergangsmetallen).

Experimentelles

Umsetzung 8 aus Tabelle 1: Ein Gemisch aus **1b** (0.5 mmol, *R*_f = 0.57, Hexan/Ethylacetat 2/1 v/v)^[4] und **2b** (10 mmol, *E*:*Z* > 99:1, Aldrich) wurde 15 h unter N₂ erhitzt; anschließend wurde überschüssiges **2b** im Vakuum entfernt. Der verbleibende klebrige Rückstand wurde durch Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt (Hexan/Ethylacetat 4/1 v/v) und aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiert. Dabei fiel die *trans*-Verbindung **3j** in einer Ausbeute von 72 % an: *R*_f = 0.63 (Hexan/Ethylacetat 2/1 v/v); Schmp. 193.0–193.5 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1800 (s), 1720 (s), 1640 (s) cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 1.94 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 2.52 (dd, *J* = 5.7, 16.5 Hz, 1H, C4H_{ax}), 2.66 (ddd, *J* = 1.1, 2.2, 16.5 Hz, 1H, C4H_{eq}), 2.99 (dt, *J* = 5.7, 2.2 Hz, 1H, C3H_{ax}), 3.42 (s, 3H), 3.45 (s, 3H), 5.39

(dd, $J = 1.1, 2.2$ Hz, 1H, C₂H_{3q}), 7.35 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H); passende C,H,N,S-Analyse.

Eingegangen am 18. Juni,

ergänzte Fassung am 24. August 1998 [Z12008]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 121–124

Stichwörter: Allene • Cyclisierungen • Oxazolidinone • 1,3-Sulfonyl-Verschiebung • Tetrahydropyridine

- [1] W. T. Brady in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1980**, S. 302–303; M. E. Jung in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 4* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 53–58; B. B. Snider, E. Ron, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3643–3652; K. Hayakawa, M. Takewaki, I. Fujimoto, K. Kanematsu, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 5100–5105; K. Banert, C. Toth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1776–1778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1627–1629; G. Zhu, Z. Chen, Q. Jiang, D. Xiao, P. Chao, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3836–3837; J.-T. Chen, R.-H. Hsu, A.-J. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3243–3244.
- [2] S. Araki, H. Usui, M. Kato, Y. Butsugan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4699–4700; H. Urabe, T. Takeda, D. Hideura, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11295–11305.
- [3] Über elektrophile Additionen am zentralen Kohlenstoffatom von Allenen, auf die nucleophile Additionen am terminalen Kohlenstoffatom folgen, berichten: W. Smadja, *Chem. Rev.* **1983**, 83, 263–320; D. J. Pasto, *Tetrahedron* **1984**, 40, 2805–2827; B. M. Trost, V. J. Gerusz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5156–5157; K. Okuro, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1566–1567; A. S. K. Hashmi, T. L. Ruppert, T. Kröfel, J. W. Bats, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7295–7304; M. Al-Masum, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3809–3810.
- [4] M. Kimura, Y. Wakamiya, Y. Horino, Y. Tamaru, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3963–3966; M. Kimura, Y. Horino, Y. Wakamiya, T. Okajima, Y. Tamaru, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10869–10870.
- [5] K. Kanematsu, I. Kinoyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 735–736; A. Padwa, M. Meske, S. S. Murphree, S. H. Watterson, Z. Ni, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7071–7080; R. L. Elliott, N. H. Nicholson, F. E. Peaker, A. K. Takle, C. M. Richardson, J. W. Tyler, J. White, M. J. Pearson, D. S. Eggleston, R. C. Haltiwanger, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4998–5016.
- [6] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1147–1157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1124–1134.
- [7] Ähnliche Kopplungsmuster und NOEs lieferten *cis-3f* und *cis-3i*. Für das Kopplungsmuster eines *trans-3*-Derivats siehe *Experimentelles*.
- [8] Ein Radikalmechanismus mit homolytischer Spaltung der N-S-Bindung kann ausgeschlossen werden, weil das Methansulfonamid **1c** (Umsetzung 10 in Tabelle 1) ein ähnliches Reaktionsverhalten zeigt wie die Toluolsulfonamide **1a**, **b**: B. Quiclet-Sire, S. Z. Zard, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1209–1210; S. Kim, J.-Y. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5982–5983, zit. Lit.
- [9] Ein ähnlicher viergliedriger cyclischer Übergangszustand ist für die 1,3-Verschiebung von Chlor in Chlorcarbonylketenen vorgeschlagen worden: J. Finnerty, J. Andraos, Y. Yamamoto, M. W. Wong, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1701–1704.; siehe auch: H. Bibas, M. W. Wong, C. Wentrup, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 237–248, zit. Lit.
- [10] Soweit uns bekannt, ist dies das erste Beispiel für das Verdrängen eines Sulfonamid-Stickstoffatoms durch ein nucleophiles Kohlenstoffatom. Zur Verdrängung durch nucleophile Sauerstoffatome siehe: D. L. Comins, A. Dehghani, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6299–6302; Z. Xu, X. Lu, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3461–3464. Die N-SO₂-Bindung in Sulfonamiden ist so stark, daß sie nur unter verhältnismäßig drastischen Bedingungen gespalten werden kann: D. J. Ramon, G. Guillena, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 875–894. Für andere Spaltungen von N-SO₂-Bindungen siehe: S. M. Weinreb, D. M. Demko, T. A. Lessen, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2099–2102; T. Fukuyama, C.-K. Jow, M. Cheung, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6373–6374; C. Huat, L. Ghosez, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 627–629; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 634–636.

- [11] Mit Thiophen reagierte **1a** nicht zu **3**, sondern in einer Ausbeute von 88% zu diesem Dihydrooxazolone (1,3-H-Verschiebungsprodukt; **1a**/Thiophen = 1/100 mol/mol, 80 °C, 11 h).
- [12] Wurde Umsetzung 8 von Tabelle 1 ¹H-NMR-spektroskopisch und durch HPLC verfolgt, so war kein **5** nachweisbar. Es wurden darüber hinaus nur in sehr geringem Maße Verunreinigungen festgestellt. Der Umsatz betrug 20, 29 und 51% nach 2, 4 bzw. 9 h bei 70 °C.
- [13] D. L. Boger in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 5* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 470–507; L. F. Tietze, G. Ketschau, *Top. Curr. Chem.* **1997**, 189, 1–120.
- [14] T. Bando, H. Harayama, Y. Fukazawa, M. Shiro, K. Fugami, S. Tanaka, Y. Tamaru, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1465–1474.
- [15] Wir danken einem der Gutachter für den Hinweis, daß **3g** auch durch Diels-Alder-Reaktion von Furan (4π) mit der Vinylgruppe von **5** und anschließende 1-Aza-Cope-Umlagerung entstehen könnte.

Insertion von O₂ in eine Cr-C(Phenyl)-Bindung – Mechanismus der Bildung des paramagnetischen d²-Oxokomplexes [Tp^{tBu,Me}Cr^{IV}(O)OPh]**

Alexandra Hess, Markus R. Hörz, Louise M. Liable-Sands, Danielle C. Lindner, Arnold L. Rheingold und Klaus H. Theopold*

Die oxidative Funktionalisierung organischer Verbindungen mit elementarem Sauerstoff als Reagens ist eine große Herausforderung für die Katalysatorforschung.^[1] Die Verfügbarkeit von O₂ und das Fehlen umweltschädlicher Nebenprodukte zählen zu den Vorzügen solcher Prozesse. Zu grundlegenden Untersuchungen der Rolle von Übergangsmetallen in katalytischen Oxidationen gehören auch Studien der Reaktionen metallorganischer Verbindungen mit O₂. Dabei ist die Insertion von Sauerstoff in Metall-Kohlenstoff-Bindungen eine Reaktion von zentraler Bedeutung; dennoch sind nur wenige mechanistische Studien zu dieser Reaktion bekannt.^[2] Wir beschreiben hier Untersuchungen der Reaktion von O₂ mit einem Tris(pyrazolyl)boratchromphenyl-Komplex, die letztlich zu einem Phenoxid führt.

Die Umsetzung einer kalten Lösung (–45 °C) von [Tp^{tBu,Me}CrPh] **1**^[3] in Pentan mit einem Überschuß an O₂ führte zu einem schnellen Farbumschlag von Blau nach Rot (Tp^{tBu,Me} = Hydrotris(3-*tert*-butyl-5-methylpyrazolyl)borat). Während des Erwärmens auf Raumtemperatur änderte sich die Farbe der Lösung noch einmal, von Rot nach Braun, und

[*] Prof. Dr. K. H. Theopold, A. Hess, M. R. Hörz, L. M. Liable-Sands, Dr. D. C. Lindner, Prof. Dr. A. L. Rheingold
Department of Chemistry and Biochemistry
Center for Catalytic Science and Technology
University of Delaware, Newark, DE 19716 (USA)
Fax: (+1) 302-831-6335
E-mail: theopold@udel.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch die U. S. National Science Foundation und das U. S. Department of Energy unterstützt. Wir danken Applied Systems Inc. für das ReactIR-1000-Spektrometer.