



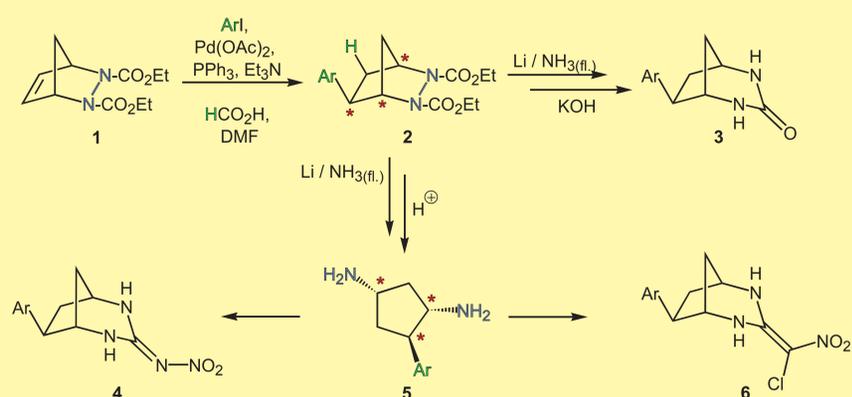
## ZWEISTUFIGE, STEREOSELEKTIVE HYDRAZIDOARYLIERUNG CYCLISCHER 1,3-DIENE

Min-Liang Yao, Nüket Öcal und Dieter E. Kaufmann \*

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Clausthal,  
Leibnizstraße 6, D-38678 Clausthal-Zellerfeld

### Einführung

Das große synthetische Potential der Palladium-katalysierten Hydroarylierung bicyclischer Alkene zum einstufigen Aufbau von 3 Asymmetriezentren hat seit der ersten Hydrophenylierung von Norbornen eine Reihe von Folgearbeiten induziert. Die Hydroarylierung hetero-[2.2.1]bicyclischer Alkene wie **1** unter Standardbedingungen ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{HCO}_2\text{H}$ ) eröffnet in Kombination mit einer nachfolgenden selektiven Öffnung der eingebauten *N-N*-Sollbruchstelle z.B. die attraktive Möglichkeit, hoch stereoselektiv das dreifach substituierte Cyclopentanderivat **5** zu synthetisieren, das eine wertvolle Vorstufe für biologisch aktive bicyclische Harnstoff- **3**, Guanidin- **4** oder Nitro-methylenderivate **6** darstellt.

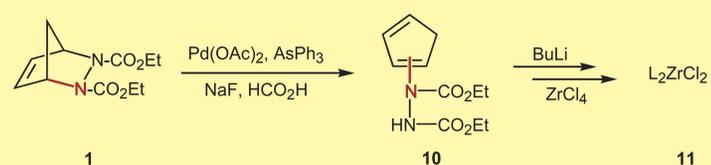


### Synthesepotential

Alle Katalysekomponenten sind essentiell für eine gute Ausbeute an geöffnetem Kupplungsprodukt; bei Einsatz organischer Fluoride wie TBAF, der Kombination mit Triphenylphosphin oder dem ausschließlichen Einsatz von Alkalimetallfluoriden bricht die Ausbeute unter paralleler Verringerung der Selektivität sehr stark ein. Elektronenarme Organylgruppen bewirken eine weitere Verschiebung des Produktverhältnisses von **8** zu **9** als Hauptprodukt (*Röntgenstrukturanalyse*). Es gelingt so bei breiter Variationsmöglichkeit der organischen Gruppierung (Ar, Bzl, All, Vin) z.B. *trans*-konfigurierte 3-Aryl-4-hydrazidylcyclopentene wie **9** herzustellen, bei denen es sich formal um das Produkt einer bisher unbekannt 1,2-Hydrazidoarylierung an 1,3-Cyclopentadien handelt.

Die Reaktion lässt sich z. Tl. auf größere Ringsysteme übertragen und eröffnet damit eine neue, breit nutzbare, stereoselektive Möglichkeit zum Aufbau vielseitig variierbarer, biologisch aktiver Synthesewenigenprodukte. Erste Versuche haben gezeigt, dass eine asymmetrische Reaktionsführung ebenfalls möglich ist.

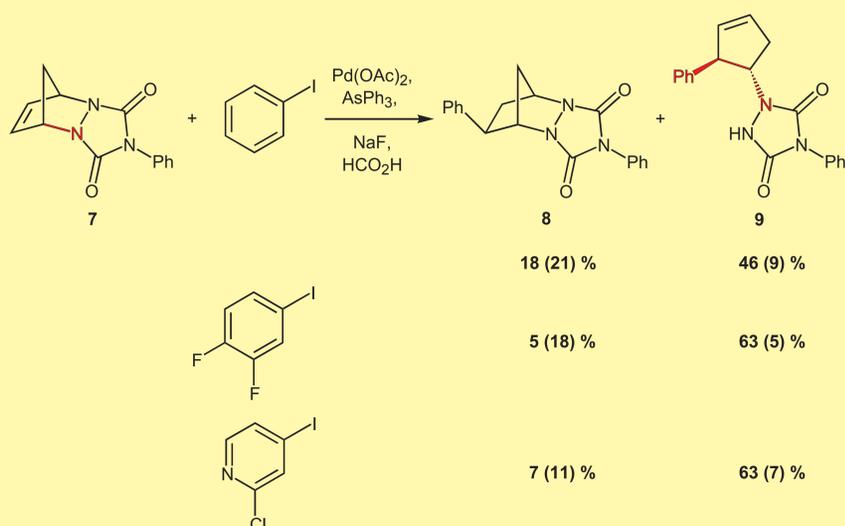
Werden Cycloaddukte wie **1** in *Abwesenheit eines Arylhalogenids* diesen reduktiven Bedingungen ausgesetzt, so erfolgt überwiegend *C,N*-Bindungsspaltung unter Bildung Hydrazidyl-substituierter Cyclopentadiene **10** (L):



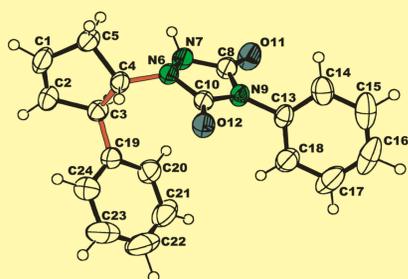
Derartige Cyclopentadienderivate stellen neuartige Liganden für Zirkonocen-Komplexe dar, die bei der Homopolymerisation von Ethen zur Bildung sehr hochmolekularer Polyethylene führen (Kooperation mit W. Kaminsky, O. Sperber, Universität Hamburg.)

### Erste Ergebnisse

Beim Einsatz starrer diazatriacyclischer Diels-Alder-Addukte wie **7** von cyclischen 1,3-Dienen mit dem hoch reaktiven Azidienophil PTAD ließ sich durch die Entwicklung maßgeschneiderter Katalysebedingungen ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{HCO}_2\text{H}$ ) die Reaktion in Richtung auf die selektive Öffnung einer *C-N*-Bindung unter Bildung von **9** lenken.



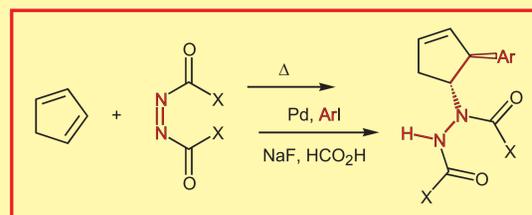
Reaktionsbedingungen: 65 °C, 2.5 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 11 mol%  $\text{AsPh}_3$ , 1.0 Äquiv. Alken, 1.5 Äquiv. ArI, 3.5 Äquiv.  $\text{NaF}$ , 3.0 Äquiv.  $\text{HCO}_2\text{H}$  in 4 mL DMSO.  
Isolierte Ausbeuten, bez. auf einges. Alken; die eingeklammerten Ausbeuten wurden erhalten unter den Standard-Reaktionsbedingungen ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{HCO}_2\text{H}$ ).



ORTEP-Darstellung von **9** im Kristall

### Schlussfolgerungen

Die stereoselektive, formale *trans*-1,2-Addition einer  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}_{\text{Hydrazidyl}}$ -Bindung an cyclische 1,3-Diene wie Cyclopentadien gelingt bei Pd-Katalyse unter **reduktiven** Bedingungen in Konkurrenz zur Hydroarylierung. Diese neuartige Hydrazidoarylierung lässt sich durch elektronenarme Pd-Komplexe stark begünstigen, die Produkte sind wertvolle Synthesebausteine.



In *Abwesenheit einer Arylverbindung* findet überwiegend **oxidative C-N**-Bindungsspaltung der Diazacyclen statt.

### Literatur

J. Storsberg, M.V. Nandakumar, D.E. Kaufmann, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 177;

M.-L. Yao, G. Adiwidjaja, D.E. Kaufmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41,3375.