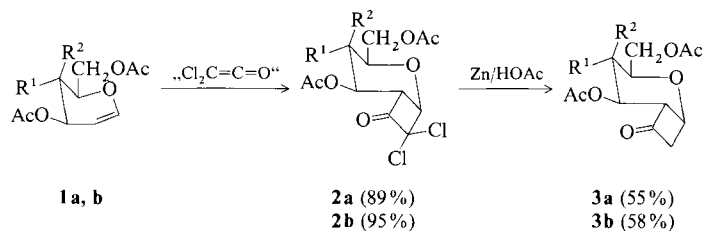


Chirale Cyclobutanone durch [2+2]-Cycloaddition von Dichlorketen an Kohlenhydratenoether**

Von Hartmut Redlich*, Jan B. Lenfers und Jürgen Kopf

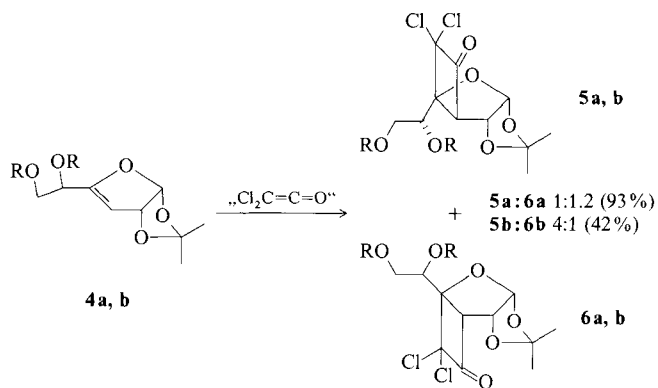
Umsetzung von in situ erzeugtem Dichlorketen^[1] mit Kohlenhydratderivaten, die eine Enolethereinheit enthalten (**1a, b**, **4a, b** und **8a, b**^[2]), liefert in zum Teil vorzüglichen Ausbeuten die [2+2]-Cycloadditionsprodukte (**2a, b**, **5a, b**, **6a, b** bzw. **9a, b**)^[3]. Die Reduktion dieser Verbindungen mit Zink/Eisessig führt zu enthalogenierten chiralen Cyclobutanonen (**3a, b**, **7** bzw. **10a, b**)^[4]. Auf diese Weise können sehr einfach optisch aktive Cyclobutanone als wertvolle Synthesebausteine erhalten werden^[5]. So gelingt z. B. an Verbindung **10a** eine Baeyer-Villiger-Oxidation zum entsprechenden Lacton.

Der stereochemische Verlauf der Dichlorketenaddition an die Kohlenhydratenoether ist bei **1a, b** und **8a, b** einheitlich, bei einer durch den Enolether festgelegten Regiochemie entsteht jeweils nur eines der beiden möglichen Diastereomere. Erscheint die Umsetzung der beiden Glycale **1a, b** zu den „ α -orientierten“ Produkten **2a, b** als plausibel, so ist die In-



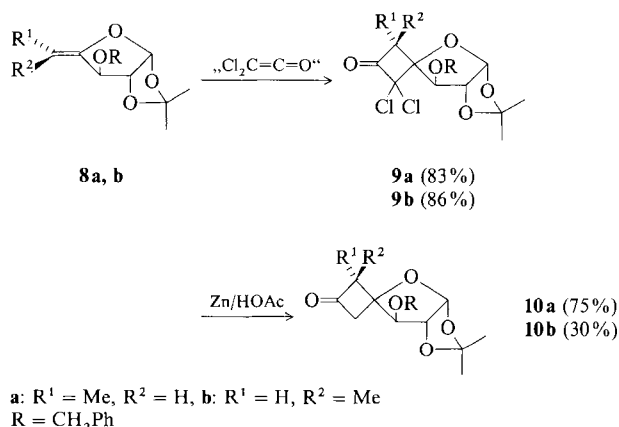
a: $R^1 = OAc$, $R^2 = H$; b: $R^1 = H$, $R^2 = OAc$

terpretation der Befunde für die Umsetzungen von **4a, b**, **8a, b** und **11** schwieriger. Umfangreiches Vergleichsmaterial aus der Kohlenhydratchemie belegt, daß sp^3 - und sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome an den Positionen 3 und 4 von Derivaten der 1,2;5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-glucufuranose praktisch immer von oberhalb der Zuckerringebene (der β -Seite) angegriffen werden, und zwar unabhängig vom verwendeten Reagens. Im Gegensatz hierzu ist bei **4a** ($R, R =$ Isopropyliden) der Angriff von der α -Seite leicht bevorzugt (**5a:6a** 1:1.2). Ersetzt man die Schutzgruppe an C5 und C6 durch $PhCH_2O$ -Gruppen (**4b**), so entsteht das „erwartete“ Produkt **5b** im Überschuß (**5b:6b** 4:1). Ausschließlich von der α -Seite werden die (*E*)/(*Z*)-Isomere **8a, b** angegriffen. Die Strukturen der resultierenden Verbindungen **9a, b** sowie der enthalogenierten Folgeprodukte **10a, b** konnten NMR-spektroskopisch nicht aufgeklärt werden. NOE-Experimente ergeben beim Einstrahlen in die Frequenz von H3 der Verbindung **10a** sowohl eine Wechselwirkung mit H5 als auch mit H72 (Zur Bezeichnung vgl. Abb. 1). Damit ist lediglich die (*Z*)-Anordnung im Ausgangsolefin **8a** belegt. Erst eine Röntgenstrukturanalyse von **10a**^[6] (vgl. SCHAKAL-Darstellung^[7] in Abb. 1) gab Aufschluß über den ungewöhnlichen stereochemischen Verlauf der Reaktion. Danach addiert sich Dichlorketen von der



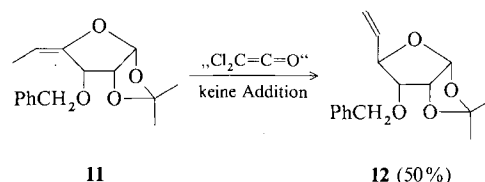
a: $R, R = >CMe_2$; b: CH_2Ph

α -Seite an die Doppelbindung. Dies scheint nur möglich, wenn das in situ generierte Dichlorketen in der Sphäre des Kohlenhydratderivats **8a** so fixiert wird, daß die Orientierung der Additionspartner nicht von normalen sterischen Effekten kontrolliert wird. Insbesondere die beiden Halogenatome des Dichlorketens müssen bei der Addition weit in den konkaven Bereich des Zuckermoleküls hineinragen – eine Orientierung, die normalerweise nicht zu erwarten ist.



a: $R^1 = Me$, $R^2 = H$; b: $R^1 = H$, $R^2 = Me$
 $R = CH_2Ph$

Die zum Olefin **8b** 3-epimere Verbindung **11** addiert Dichlorketen nicht. Statt dessen wandert die Doppelbindung, und es entsteht im wesentlichen das Olefin **12**. Hier wird deutlich, daß schon eine geringe Abschirmung der α -Seite durch die 3-*O*-Benzylgruppe in **11** den Reaktionsablauf empfindlich stört.



[*] Prof. Dr. H. Redlich, Dr. J. B. Lenfers
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13
Priv.-Doz. Dr. J. Kopf^[†]
Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg

[†] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Arbeitsvorschriften

Umsetzung mit Dichlorketen: Zu einer gut gerührten Suspension aus 1 mmol des jeweiligen ungesättigten Zuckers und 330 mg (5 mmol) mit Kupfer aktiviertem Zinkpulver [1] in 10 mL wasserfreiem Diethylether wird unter Stickstoff

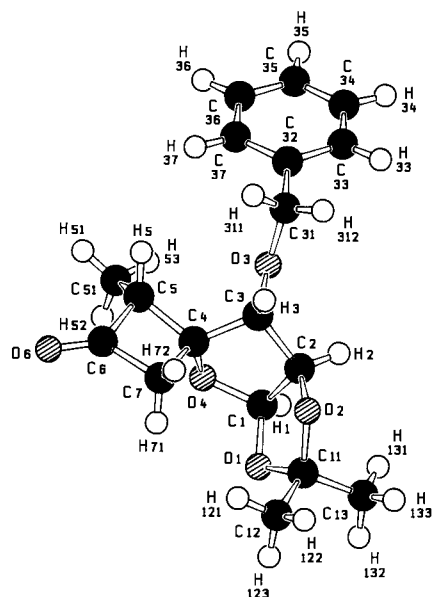


Abb. 1. Struktur von **10a** im Kristall.

eine Lösung von 0,36 g (2 mmol) Trichloracetylchlorid in 5 mL wasserfreiem Diethylether so zutropft, daß die Reaktionstemperatur unter 30 °C bleibt (2 h). Nach weiteren 2 h bei Raumtemperatur setzt man 15 mL Pentan zu und dekantiert von den dabei ausfallenden Zinksalzen. Man wäscht den Rückstand einmal mit 10 mL Pentan:Diethylether 1:1 und die organische Phase mit 10 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung, trocknet über MgSO₄ und filtriert. Danach engt man im Vakuum ein und codestilliert mehrmals mit Toluol. Der erhaltene Sirup kann in der Regel ohne weitere Reinigung NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Reduktion mit Zink: Zu einer Lösung von 1 mmol des jeweiligen Dichlorcyclobutanonderivates in 5 mL Eisessig, die bei 50 °C gerührt wird, gibt man in mehreren Portionen 10 mmol Zinkpulver. Nach beendeter Reaktion (Reaktionszeit bis zu 7 h) wird der Ansatz auf Raumtemperatur gekühlt, filtriert und im Vakuum eingengt. Um die Essigsäure vollständig zu entfernen, wird mehrmals mit Toluol codestilliert. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und mit Wasser gewaschen, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

Eingegangen am 27. Januar 1989 [Z 3145]

CAS-Registry-Nummern:

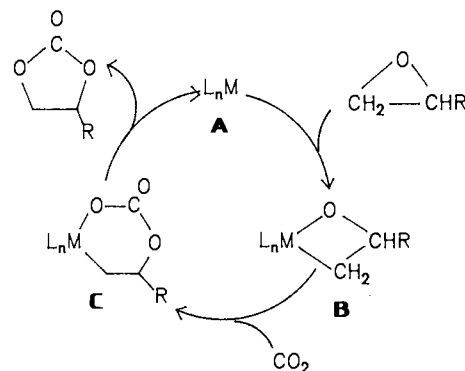
1a, 2873-29-2; **1b**, 4098-06-0; **2a**, 120497-59-8; **2b**, 120575-47-5; **3a**, 120497-60-1; **3b**, 120575-48-6; **4a**, 2774-28-9; **4b**, 120497-61-2; **5a**, 120523-82-2; **5b**, 120497-62-3; **6a**, 120576-15-0; **6b**, 120575-49-7; **7**, 120497-63-4; **8a**, 120575-50-0; **8b**, 99096-64-7; **9a**, 120497-64-5; **9b**, 120575-51-1; **10a**, 120497-65-6; **10b**, 120575-52-2; **11**, 120575-53-3; **12**, 23537-43-1; Dichlorketen, 4591-28-0; Trichloracetylchlorid, 76-02-8.

- [1] Dichlorketen wurde aus Trichloracetylchlorid und Zn/Cu-Paar hergestellt: L.-F. Tietze, T. Eicher: *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, Thieme, Stuttgart 1981, S. 229.
- [2] **1a, b**: W. Roth, W. Pigman, *Methods Carbohydr. Chem.* 2 (1963) 405; **4a**: T. W. Flechtner, *Carbohydr. Res.* 77 (1979) 262; **4b, 8a, b**: J. B. Lenfers, *Dissertation*, Universität Hamburg 1988.
- [3] Isocyanate mit stark elektronenziehenden Substituenten addieren ebenfalls im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition – z. B. an Glycale; vgl. auch M. Chmielewski, Z. Kaluza, C. Belzecki, J. Salanski, J. Jurcazi, H. Adamowicz, *Tetrahedron* 41 (1985) 2441; M. Chmielewski, Z. Kaluza, *Carbohydr. Res.* 167 (1987) 143.
- [4] Die chlorhaltigen Cycloadditionsprodukte wurden ausschließlich ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert, die enthalogenierten Cyclobutanonderivate zusätzlich durch Elementaranalysen und Drehwerte.
- [5] D. Belluś, B. Ernst, *Angew. Chem.* 100 (1988) 820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 797.
- [6] Es handelt sich unseres Wissens um die erste Röntgenstrukturanalyse eines Kohlenhydratderivats mit carbocyclischem Vierring. – Diffraktometer Enraf-Nonius-CAD4, CuK_α-Strahlung, λ = 154,05 pm, Graphit-Monochromator. Raumgruppe P2₁2₁2₁ (Nr. 19), orthorhombisch, a = 551,8(2), b = 1010,6(2), c = 2968,6(7) pm, ρ_{ver} = 1,28 g cm⁻³, Z = 4, μ = 9,14 cm⁻¹, 1948 Reflexe, davon 1738 beobachtet; F₀ > 3 σ(F₀), R = 0,056, R_w = 0,042. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53471, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* 14 (1980) 56.

Kupplung von Epoxiden mit Kohlendioxid an Pt^{II}-Komplexen und die Struktur eines cyclischen Metallacarbonsats**

Von Khin-Than Aye, George Ferguson*, Alan J. Lough und Richard J. Puddephatt*

Epoxide und Kohlendioxid finden rasch zunehmend Verwendung als Reagentien in der Organischen Synthese, wobei häufig Übergangsmetallkatalysatoren benötigt werden^[1–6]. Ein wichtiges Beispiel ist die Kupplung von Epoxiden mit CO₂, die zu cyclischen Carbonaten führt^[3–6]; bei elektronenreichen Katalysatoren wie [M(PR₃)₄] (M = Ni oder Pd) verläuft die Reaktion, so nimmt man an, nach dem in Schema 1 skizzierten Mechanismus^[5].



Schema 1.

Oxametallacyclobutane **B** als Produkte einer oxidativen Addition von Epoxiden an Metallkomplex-Fragmente wurden bisher nur mit aktivierten Epoxiden wie Tetracyanethylenoxid^[7] oder in Tieftemperaturmatrices^[8] beobachtet. Sie sind jedoch interessant, da sie als Schlüsselintermediate der Cytochrom-P-450-Oxidation von Alkenen zu Epoxiden gelten; die Stufe des Katalysezyklus, in der das Epoxid durch reduktive Eliminierung gebildet wird, entspricht der Umkehrung des ersten Schritts in Schema 1 (A → B)^[9]. Wir berichten im folgenden über die oxidative Addition einiger einfacher Epoxide an Komplexe des Typs [PtMe₂(N̄N)] (**1a**: N̄N = 2,2'-Bipyridin, **1b**: N̄N = 1,10-Phenanthrolin) zu den instabilen Komplexen **B**, die mit CO₂ als cyclische Metallacarbonsate abgefangen werden. Ähnliche Metallacarbonsate entstehen bei der Reaktion von CO₂ mit [Ir(CH₂CMe₂O)(η-C₅Me₅)(PMe₃)] und [RhCl(CH₂COMe)(PMe₃)₃]^[10].

Die Umsetzung von **1a** und **1b** – beide Verbindungen gehen sehr leicht oxidative Additionen ein^[11, 12] – mit Ethylenoxid liefert unter Inertgas jeweils ein Produktgemisch, in CO₂-Atmosphäre (1 atm) entsteht jedoch ausschließlich **2a** bzw. **2b**. Die Reaktion läuft innerhalb von 1–2 Tagen bei 0 °C ab, und selbst der CO₂-Gehalt der Luft reicht aus, um **2a** bzw. **2b** als Hauptprodukt zu erhalten.

Abbildung 1 zeigt die Struktur von **2b** im Kristall^[13]. Der sechsgliedrige platinhaltige Heterocyclus hat Bootkonformation, und der 1,10-Phenanthrolin-Ligand ist deutlich gebogen.

[*] Dr. R. J. Puddephatt, K.-T. Aye
Department of Chemistry, University of Western Ontario
London, N6A 5B7 (Kanada)
Dr. G. Ferguson, Dr. A. J. Lough
Department of Chemistry, University of Guelph
Guelph, N1G 2W1 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde vom N.S.E.R.C. (Kanada) gefördert.