

tionzuordnung für die Isomere **6a** und **6b** erfolgte über NOE-Experimente. Charakteristische NMR-Daten (300 MHz-Gerät) von **6b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.66$  (ddd, 1H, H-2b',  $J(2b',3') = 4.3$ ,  $J(2b',1') = 6.6$ ,  $J(2b',2a') = 14.0$  Hz), 3.17 (ddd, 1H, H-2a',  $J(2a',1') = 7.0$ ,  $J(2a',3') = 7.3$  Hz), 3.73 (dd, 1H, H-5b',  $J(5a',5b') = 3.2$ ,  $J(5b',\text{OH}) = 10.4$  Hz), 3.92 (dd, 1H, OH), 4.11 (dd, 1H, H-5a',  $J(5a',\text{OH}) = 12.3$  Hz), 6.01 (dd, 1H, H-3'), 6.53 (dd, 1H, H-1'), 8.19 (s, 1H, H-8(Adenin)), 8.61 (s, 1H, H-2(Adenin));  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 96.82$  (C-4'). NOE-Effekte zwischen H-5' und H-3', H-5' und H-2(Adenin) sowie H-1' und *ortho*-H (PhSe).

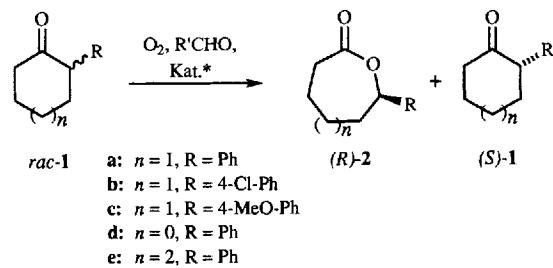
- [5] Der Baustein **8** liegt wegen der Chiralität am Phosphorzentrum in Form zweier Diasteromere vor, die durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Essigester:Hexan:Triethylamin = 6:4:0.5) getrennt werden können. Charakteristische NMR-Daten (300 MHz-Gerät) von **8**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.29$  (m, 1H, H-3'), 6.65 (dd, 1H, H-1',  $J(1',2a') = 4.9$ ,  $J(1',2b') = 7.4$  Hz), 8.23 (s, 1H, H-8(Adenin)), 8.80 (s, 1H, H-2(Adenin));  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 43.42$  (C-2',  $J(\text{C,P}) = 12.6$  Hz), 74.02 (C-3',  $J(\text{C,P}) = 16.5$  Hz), 98.24 (C-4',  $J(\text{C,P}) = 8.1$  Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Standard  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 149.7$ .
- [6] J. B. Chattopadhyaya, C. B. Reese, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 5059; G. Gosselin, J. L. Imbach, *ibid.* **1981**, 22, 4699. Ausgehend von **7** entstand das Dimer **9** in 30% Ausbeute (vier Stufen).
- [7] J. Stollwerk in *Gentechnische Methoden* (Hrsg.: S. Bertram, H. G. Gassen), Fischer, Stuttgart, **1991**, S. 201. Die Kupplungseffizienz für die Synthese von **9** aus dem Amidit **8** betrug 98% (gemessen nach der Tritiymethode).
- [8] Charakteristische NMR-Daten (300 MHz-Gerät) für das Triethylammoniumsalz von **9**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 4.51$  (m, 1H, H-3'(Thymidin)), 5.35 (m, 1H, H-3'(Adenosin)), 6.28 (t, 1H, H-1',  $J(1',2) = 7.5$  Hz, Thymidin), 6.57 (dd, 1H, H-1',  $J(1',2a') = 4.4$ ,  $J(1',2b') = 7.5$  Hz, Adenosin), 7.73 (s, 1H, H-6(Thymidin)), 8.13 (s, 1H, H-2(Adenin)), 8.29 (s, 1H, H-8(Adenin));  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 66.86$  ( $J(\text{C,P}) = 4.3$  Hz, C-5'(Thymidin)), 76.39 ( $J(\text{C,P}) = 4.7$  Hz, C-4'(Thymidin)), 87.33 ( $J(\text{C,P}) = 8.6$  Hz, C-3'(Adenosin)), 98.62 ( $J(\text{C,P}) = 11.2$  Hz, C-4'(Adenosin));  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , Standard  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 0.184$ .
- [9] Die Synthese der Oligonucleotide wurde auf dem DNA-Synthesizer ABI 392 in Ansatzgrößen von 0.2  $\mu\text{mol}$  durchgeführt. Nach sieben Thymidineinheiten wurde der Baustein **8** mit einer Reaktionszeit für die Kupplung von 30 min eingeführt. Die Kupplungseffizienz dieses Schrittes betrug 98% (gemessen nach der Tritiymethode). Danach wurden vier, acht oder zwölf Thymidineinheiten angekuppelt, wobei sich die Kupplungseffizienz auf 92–95% verringerte. Nach dem Entschützen mit Ammoniak wurden die Proben über eine OPC-Kartusche (MWG-Biotech) gereinigt, eingeengt, HPL-chromatographiert (Merck Lichrospher 10 RP-18.5  $\mu\text{m}$ , Elutionsmittel: linearer Gradient von 5–40%  $\text{CH}_3\text{CN}$  in wäßrigem, 0.1 M Triethylammoniumacetat-Puffer während 20 min, pH = 7) und anschließend lyophilisiert.
- [10] M. Karas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 2299; E. Nordhoff, A. Ingendoh, R. Cramer, A. Overberg, B. Stahl, M. Karas, F. Hillenkamp, P. F. Crain, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1992**, 6, 771; U. Pieles, W. Zürcher, M. Schär, H. E. Moser, *Nucleic Acids Res.* **1993**, 21, 3191. Die Experimente wurden mit dem Gerät Vestec, Benchtop II, nach der „Negativ-Ionen-Methode“ durchgeführt. Matrixlösung: 2,4,6-Trihydroxyacetophenon (0.3 M) in Acetonitril:  $\text{H}_2\text{O}$ :Ethanol = 50:45:5; Zusatzlösung: Ammoniumtartrat (0.1 M) in  $\text{H}_2\text{O}$ . Die wäßrige Lösung der Probe (1  $\mu\text{l}$ ) wurde mit der Matrixlösung (1  $\mu\text{l}$ ) und der Zusatzlösung (0.5  $\mu\text{l}$ ) vereinigt. Nach dem Eintrocknen wurden die Messungen mit einer Lasertensitität von 0.2  $\mu\text{J}$  pro Puls durchgeführt (Akku-mulierung von 30–50 Pulsen pro Einzelmessung bei einer Pulsdauer von 3 ns). Erhöhte man die Laserintensität, dann traten schon im MALDI-TOF-Massen-spektrum Fragmentierungsreaktionen der Ausgangssubstanz **10** ein. Der Einfluss der Matrix und der Laserwellenlänge auf diese Fragmentierung wird weiter untersucht.
- [11] Bei 20 °C wurden 100–200  $\mu\text{l}$  einer entgasten, wäßrigen Lösung (pH = 7) von **10** ( $A_{260} = 0.1\text{--}0.2$  OD (optical density)) bestrahlt (Oriel-Hg-Hochdruckbrenner, 500 W, 320 nm-Filter). Für die Photolyseexperimente in Gegenwart eines H-Donors wurden etwa 2 mg Glutathion zugegeben (pH = 3). Nach 5, 10, 20, 40 und 60 min wurden Proben gezogen und durch HPLC [9] sowie MALDI-TOF-MS [10] analysiert. Die Zuordnung der Signale im HPL-Chromatogramm wurde durch Vergleich mit denen der unabhängig hergestellten Verbindungen **15**, **16** und **20** sowie durch HPLC-Anreicherung und MALDI-TOF-MS vorgenommen. Das in Gegenwart von Glutathion nach 60 min Bestrahlung entstandene Produktgemisch zeigt vor der Auf trennung das Massenspektrum von Abb. 2b. Im HPL-Chromatogramm erscheinen die H-Einfangprodukte **16** und **20** jeweils als zwei Signale. Dies weist darauf hin, daß der H-Einfang wie in den Modellexperimenten [3] nicht stereoselektiv verläuft.

## Optisch aktive Lactone durch metallkatalysierte Baeyer-Villiger-analoge Oxidation mit molekularem Sauerstoff\*\*

Carsten Bolm\*, Gunther Schlingloff und Konrad Weickhardt

Katalysierte asymmetrische Oxidationen sind für die Synthese chiraler Bausteine von außerordentlicher Bedeutung. Bei der Dihydroxylierung von Olefinen<sup>[1]</sup> sowie der Epoxidierung von Allylalkoholen<sup>[2]</sup> oder unfunktionalisierten *cis*-Alkenen<sup>[3]</sup> wurden Enantioselektivitäten von über 90% erreicht. In der Regel werden dabei hochoxidierte Substanzen, z.B. Persäuren oder andere Peroxoverbindungen, als Sauerstoffspender eingesetzt. Mukaiyama et al. berichteten<sup>[4]</sup>, daß in asymmetrischen Olefin-Epoxidierungen auch molekularer Sauerstoff als einfaches Oxi-dationsmittel verwendet werden kann. Voraussetzung ist dabei, daß ein Sauerstoffacceptor, z.B. ein Aldehyd, in stöchiometrischen Mengen in der Reaktionslösung vorhanden ist. Bei unseren Untersuchungen zur Sauerstoffaktivierung und -übertragung<sup>[5]</sup> entwickelten wir nun eine enantioselektive, metallkatalysierte Variante der Baeyer-Villiger-Oxidation, eine Umsetzung, die bislang nur mit Enzymen gelang<sup>[6]</sup>.

Cyclische Ketone werden durch Metallkatalysatoren in Gegenwart von Aldehyden mit molekularem Sauerstoff zu Lactonen oxidiert<sup>[5, 7]</sup>. Für die Untersuchung der asymmetrischen Oxidation wählten wir 2-Phenylcyclohexanon **1a** als Modellverbindung, da daraus mit achiralen Nickel- und Kupferkomplexe-n Lacton **2a** in guten Ausbeuten und mit hohen Regioselektivitäten gebildet wird<sup>[5]</sup>. Die Enantiomerenüberschüsse (ee) des



Kat.\* = Ni- oder Cu-Komplex mit chiralen Liganden.

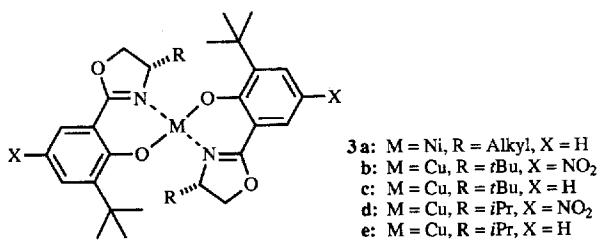
Lactons **2a** und des Ketons **1a** lassen sich zuverlässig und zweifelsfrei durch HPLC an einer chiralen Phase bestimmen. Mit optisch aktiven Nickel(II)-Komplexen **3a** bildete sich aus **rac-1a** unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen ausschließlich **rac-2a**; mit den entsprechenden Kupferkomplexen wurde **2a** hingegen mit Enantioselektivitäten von bis zu 69% ee erhalten.

Für gute Reaktivität und hohe asymmetrische Induktion mußten einige Reaktionsparameter optimiert werden. Die besten Ergebnisse wurden mit dem *p*-Nitro-substituierten Kupferkomplex **3b** in wassergesättigtem Benzol und mit Pivalaldehyd

[\*] Prof. Dr. C. Bolm<sup>[1,2]</sup>, Dipl.-Chem. G. Schlingloff<sup>[1,2]</sup>, Dr. K. Weickhardt  
Institut für Organische Chemie der Universität  
St. Johannis-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)

[†] Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg  
Telefax: Int. + 6421/28-8919

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm: Sauerstofftransfer/Peroxidchemie) gefördert. Wir danken den Herren Professoren Pfaltz und Schiess, Universität Basel, für Substanzproben.



als Sauerstoffacceptor (= Coreduktionsmittel) erhalten (Tabelle 1). Bei Raumtemperatur in Sauerstoffatmosphäre gab die Oxidation mit 1 Mol-% (*S,S*)-3b nach 16 Stunden das Lacton (*R*)-2a in 41 % Ausbeute mit 65 % ee, bei 6 °C war die Enantioselektivität höher (69 % ee). Da das nichtumgesetzte Keton 1a

Tabelle 1. Enantioselektive Baeyer-Villiger-Oxidation von cyclischen Ketonen mit (*S,S*)-3b.

Nr.	Aldehyd	Keton	Lacton	Ausb. [%]	ee [%] [a]
1	<i>t</i> BuCHO	1a	( <i>R</i> )-2a	41	65
2 [b]	<i>t</i> BuCHO	1a	( <i>R</i> )-2a	47	69
3 [c]	<i>m</i> -Cl-PhCHO	1a	( <i>R</i> )-2a	32	49
4	<i>p</i> -MeO-PhCHO	1a		—	—
5 [f]	<i>i</i> BuCHO	1a	( <i>R</i> )-2a	65	59
6 [f]	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> CHO	1a	( <i>R</i> )-2a	61	61
7	<i>t</i> BuCHO	1b	2b [d]	43	ca. 60 [e]
8	<i>t</i> BuCHO	1c	2c [d]	53	65
9	<i>t</i> BuCHO	1d	2d [d]	21	47

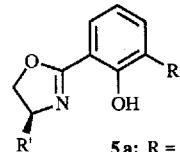
[a] Bestimmt durch HPLC an einer chiralen Phase. [b] 6d bei 6 °C. [c] Reaktionsdauer 5d. [d] Absolute Konfiguration nicht bestimmt. [e] Nicht gründliniengrenzt. [f] Zu Vergleichszwecken angegeben.

*S*-konfiguriert war<sup>[8]</sup>, entspricht die Lactonbildung formal einer kinetischen Racematspaltung. Als Nebenprodukt wurde 6-Oxo-6-phenylhexansäure 4 isoliert, eine „überoxidierte“ Verbindung, die auch bei kupferkatalysierten Oxidationen mit molekularem Sauerstoff ohne einen Aldehyd gebildet wird<sup>[9–11]</sup>. Lacton 2a ist unter den Reaktionsbedingungen stabil und wird nicht zu 4 oxidiert. Durch 5 Mol-% Katalysator, durch 2,6-Di-*tert*-butylkresol als Radikalfänger oder durch einen Überschuß an freiem Ligand 5 wurde die Reaktion inhibiert<sup>[12]</sup>. Mit Molekularsieb (4 Å) oder festem NaHCO<sub>3</sub> erhielt man racemisches Lacton<sup>[12]</sup>. In anderen Lösungsmitteln, z.B. Essigester, Aceton, *tert*-Butylmethylether, Acetonitril, Cyclohexan, Toluol oder dem bei der Nickel-Katalyse<sup>[5]</sup> verwendeten 1,2-Dichlorethan, wurde nur wenig oder kein Lacton gebildet. Aromatische Aldehyde sind bei der Katalyse mit den Kupferkomplexen keine guten Coreduktionsmittel und gaben auch bei längerer Reaktionszeit niedrigere Ausbeuten und geringere Enantioselektivitäten (Tabelle 1, Nr. 3 und 4).

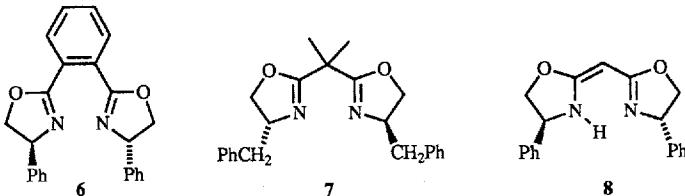
Die aus Kupfer(II)-trifluormethansulfonat und den C<sub>2</sub>-symmetrischen Bisoxazolinen 6–8<sup>[13, 14a]</sup> erhaltenen 1:1-Komplexe katalysieren ebenfalls die Bildung von optisch aktivem 2a, allerdings waren die Ausbeuten und die Enantioselektivitäten niedrig: mit 6 39 % Ausbeute (12 % ee), mit 7 39 % Ausbeute (25 % ee) und mit 8 25 % Ausbeute (12 % ee).

Die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden beeinflussen die Aktivität und die Enantioselektivität des Katalysators. Mit den *p*-Nitro-substituierten Komplexen 3b und 3d wurden höhere Ausbeuten erhalten als mit den Verbin-

dungen 3c bzw. 3e, die Enantiomerenüberschüsse waren nicht immer höher: mit 3b 41 % Ausbeute (65 % ee), mit 3c 29 % Ausbeute (57 % ee), mit 3d 57 % Ausbeute (32 % ee) und mit 3e 34 % Ausbeute (36 % ee). Kupferkomplexe mit Liganden ohne *tert*-Butylgruppen am Aren<sup>[14]</sup> (5b und 5c) sind wenig aktiv (Ausbeuten < 10%). Beim Substrat spielen elektronische



5a: R = *t*Bu, R' = *i*Pr  
 5b: R = H, R' = *t*Bu  
 5c: R = NO<sub>2</sub>, R' = *t*Bu



Einflüsse eine untergeordnete Rolle. So wurden die *p*-Chlorphenyl- und *p*-Methoxyphenyl-substituierten Ketone 1b und 1c mit annähernd gleicher Enantioselektivität in die entsprechenden Lactone 2b und 2c überführt (Tabelle 1, Nr. 7, 8). Die von der Ringgröße abhängende Reaktivität entspricht der mit Persäuren<sup>[15, 16]</sup> festgestellten: 1a wurde am schnellsten oxidiert, 1d langsamer (Tabelle 1, Nr. 9) und 1e gar nicht. Auch das alkylsubstituierte cyclische Keton 2-Cyclohexylcyclohexanon und das Positionsisomer 4-Phenylcyclohexanon wurden nicht umgesetzt.

In weiteren Untersuchungen soll der Reaktionsablauf aufgeklärt und die neuen Katalysatoren bei anderen Oxidationen angewendet werden<sup>[17]</sup>.

### Experimentelles

Das Keton (1 mmol) und der Katalysator (10 µmol) werden in 2,5 mL wassergesättigtem Benzol gelöst und mit dem Aldehyd (0,5 mmol) sowie 100 µL Wasser versetzt. Man führt bei Raumtemperatur in Sauerstoffatmosphäre 16–20 h, verdünnt dann mit 150 mL Diethylether und extrahiert mit gesättigter wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (50 mL). Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt an Kieselgel chromatographiert. Die Enantiomerenüberschüsse von 1 und 2 wurden durch HPLC, gegebenenfalls nach Kugelrohrdestillation im Hochvakuum, bestimmt [Chiralcil ODH (Daicel); Fließgeschwindigkeit 0,5 mL min<sup>-1</sup>; für 2a: UV-Detektor (254 nm), 2-Propanol/Hexan 1/3; Retentionszeiten: (*S*)-2a: 12,4 min, (*R*)-2a: 16,0 min; für 1a: UV-Detektor (220 nm), 2-Propanol/Hexan 1/9, Retentionszeiten: (*S*)-1a: 14,5 min, (*R*)-1a: 15,7 min].

Ein eingegangen am 28. April 1994 [Z 6876]

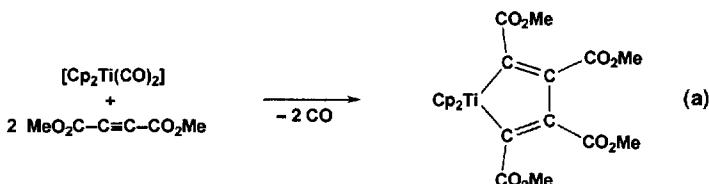
- [1] a) *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, Weinheim, 1993;
- b) R. A. Johnson, K. B. Sharpless in Lit. [1a], S. 227–272.
- [2] R. A. Johnson, K. B. Sharpless in Lit. [1a], S. 101–158.
- [3] E. N. Jacobsen in Lit. [1a], S. 159–202.
- [4] a) T. Yamada, K. Imagawa, T. Nagata, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* 1992, 2231–2234; b) T. Mukaiyama, T. Yamada, T. Nagata, K. Imagawa, *ibid.* 1993, 327–330.
- [5] C. Bolm, G. Schlingloff, K. Weickhardt, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 3405–3408.
- [6] a) F. Petit, R. Furstoss, *Tetrahedron: Asymmetry* 1993, 4, 1341–1352; b) V. Alphand, R. Furstoss, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 1306–1309; c) M. J. Taschner, L. Peddada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 1384–1385; d) G. Grogan, S. M. Roberts, A. J. Willetts, *ibid.* 1993, 699–701; e) O. Abril, C. C. Ryerson, C. Walsh, G. M. Whitesides, *Bioorg. Chem.* 1989, 17, 41–52; f) Übersicht: C. T. Walsh, Y.-C. J. Chen, *Angew. Chem.* 1988, 100, 342–352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 333–343; zit. Lit.

- [7] a) T. Yamada, K. Takahashi, K. Kato, T. Takai, S. Inoki, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1991**, 641–644; b) S.-I. Murahashi, Y. Oda, T. Naota, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7557–7560; c) M. Hamamoto, K. Nakayama, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6421–6425; d) K. Kaneda, S. Ueno, T. Imanaka, E. Shimotsuma, Y. Hishiyama, Y. Ishii, *ibid.* **1994**, 59, 2915–2917.
- [8] Der Enantiomerenüberschüß des nach Chromatographie an Kieselgel zurückgewonnenen Ketons (46–75% Ausbeute) lag je nach Reaktionsbedingungen zwischen 10 und 30%. Zur absoluten Konfiguration von **1a**: G. Berti, B. Macchia, F. Macchia, L. Monti, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3371–3375. Zur Konfigurationsbestimmung von **2a** wurde (*S*)-**1a** mit *meta*-Chlorperbenzoësäure oxidiert.
- [9] An der Cu<sup>II</sup>-katalysierten Oxygenierung von Carbonylverbindungen können Kupferenolate beteiligt sein: a) S.-J. Jin, P. K. Arora, L. M. Sayre, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3011–3018; b) L. M. Sayre, S.-J. Jin, *ibid.* **1984**, 49, 3498–3503.
- [10] Analoge Produkte wurden auch mit anderen Metallverbindungen erhalten: a) S. Ito, M. Matsumoto, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1133–1135; b) T. Hiroo, M. Mori, Y. Ohshiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 2399–2400; c) A. Atlamsani, J.-M. Brégeault, M. Ziyad, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5663–5665.
- [11] Das aus einer Reaktion von **1a** mit **3e** in Toluol ohne Aldehyd isolierte **1a** (73% Ausbeute) war *R*-konfiguriert (8% ee).
- [12] Durchgeführt mit **3e** in Benzol; Inhibition durch freien Liganden **5a**.
- [13] A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 339–345.
- [14] a) C. Bolm, K. Weickhardt, M. Zehnder, T. Ranff, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1173–1180; b) C. Bolm, K. Weickhardt, M. Zehnder, D. Glasmacher, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 717–726; c) C. Bolm, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 556–558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 542–543; d) H. Yang, M. A. Khan, K. M. Nicholas, *Organometallics* **1993**, 12, 3485–3494.
- [15] a) S. L. Friess, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2571–2575; b) G. R. Krow in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 7 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 671–688.
- [16] Mit Peressigsäure (40proz. in verdünnter Essigsäure) wird *rac*-**1a** in 15 h in Gegenwart von 1 Mol-% (*S,S*)-**3b** in Benzol/Wasser unter Argon zum Lacton (*R*)-**2a** (46% Ausbeute) mit 21% ee oxidiert. Das isolierte Keton (*S*)-**1a** (36% Ausbeute) hat 21% ee.
- [17] Cu<sup>II</sup> katalysiert die Epoxidierung von Olefinen mit RCHO und O<sub>2</sub>: S.-I. Murahashi, Y. Oda, T. Naota, N. Komiya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 139–140.

xen<sup>[2]</sup>. Enthält das Edukt zusätzlich Carbonylgruppen, können aber auch diese an Stelle der zweiten Dreifachbindung mit dem Alkinmetallocenkomplex reagieren und Metalladihydrofuranen bilden<sup>[2]</sup>. Kürzlich haben wir über ein spezielles Beispiel, die Umsetzung der Alkinzirconocenkomplexe [Cp<sub>2</sub>Zr(L)-(Me<sub>3</sub>SiC≡CSiMe<sub>3</sub>)], L = THF (**I**)<sup>[3]</sup>, Pyridin (**II**)<sup>[4]</sup>, mit Aceton zum Zirconadihydrofuran [Cp<sub>2</sub>Zr–O–C(Me<sub>2</sub>)–C(SiMe<sub>3</sub>)=C(SiMe<sub>3</sub>)] **1**, berichtet<sup>[5]</sup>. Bei der Nutzung von ungesättigten Carbonsäureestern in der Synthese ist deshalb von entscheidender Bedeutung, ob die Carbonylgruppe von der Metallocen-Einheit toleriert oder in die Cyclisierung einbezogen wird<sup>[6]</sup>.

Über Modellumsetzungen von Metallocenen mit Acetylenedicarbonsäurediestern und deren ungewöhnlichen Verlauf soll hier berichtet werden.

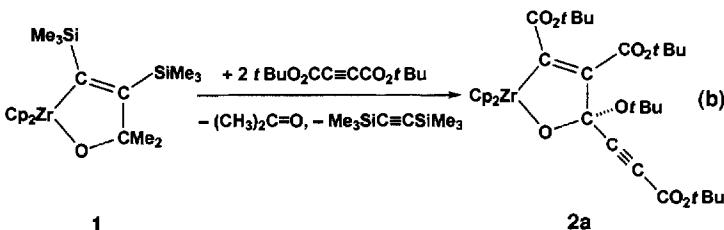
Im Falle des Titanocens ist die Reaktion mit dem Acetylenedicarbonsäuredimethylester bekannt<sup>[7]</sup>, bei der das erwartete Metallacyclopentadien gebildet wird [Gl. (a)].



Analoge Umsetzungen mit Zirconocen sind dagegen unbekannt.

Mit den kürzlich synthetisierten und strukturell charakterisierten Alkinzirconocenkomplexen **I**<sup>[3]</sup> und **II**<sup>[4]</sup> sowie dem reaktiven Zirconadihydrofuran **1**<sup>[5]</sup> liegen geeignete Vorstufen für die Generierung des für sich instabilen Zirconocens “Cp<sub>2</sub>Zr” (vgl. Lit.<sup>[2d]</sup>) vor. Dieses reagiert unter milden Bedingungen mit ausgewählten Acetylenedicarbonsäurediestern zu unerwarteten Produkten. Als am besten geeignet für die Umsetzungen mit den Dicarbonsäurediestern erwies sich das Dihydrofuran **1**.

Mit dem Acetylenedicarbonsäuredimethylester konnten in diesen Umsetzungen keine definierten Reaktionsprodukte isoliert werden. Bei der Einwirkung von Acetylenedicarbonsäure-*tert*-butylester auf **1** in *n*-Hexan werden Bis(trimethylsilyl)acetylen und Aceton abgespalten und die “Cp<sub>2</sub>Zr”-Einheit reagiert mit zwei Äquivalenten Acetylenedicarbonsäurediester. Dabei bildet sich nicht, wie z.B. mit Diphenylacetylen<sup>[8]</sup>, das erwartete substituierte Metallacyclopentadien, sondern das Zirconadihydrofuran **2a** durch Insertion einer Ester-Carbonylgruppe des zweiten Alkinmoleküls in eine Zr-C-Bindung [Gl. (b)]. **2a** kristalli-



siert aus *n*-Hexan in farblosen Prismen, die beim Erhitzen über 130 °C unter Zersetzung schmelzen. Sie sind empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit.

## Ungewöhnliche Reaktionen von Acetylenedicarbonsäurediestern an Zirconocenkomplexen\*\*

Uwe Rosenthal\*, Andreas Ohff, Wolfgang Baumann, Rhett Kempe, Annegret Tillack und Vladimir V. Burlakov

In den präparativ vielfach genutzten Cyclisierungen ungesättigter Verbindungen an Metallocen-Fragmenten “Cp<sub>2</sub>M” mit M = Ti und Zr ist über Konkurrenzreaktionen zwischen funktionellen Gruppen und den Doppel- oder Dreifachbindungen kaum etwas bekannt. Ist im Edukt eine Dreifachbindung vorhanden, so entstehen durch deren Koordinierung an das Zentralatom zunächst Metallacyclopopenkomplexe<sup>[1]</sup>. Meist kommt es dann in einer Folgereaktion mit einer weiteren Dreifachbindung zur Bildung von Metallacyclopentadienkomple-

[\*] Prof. Dr. U. Rosenthal, Dipl.-Chem. A. Ohff, Dr. W. Baumann, Dr. R. Kempe, Dr. A. Tillack, Dr. V. V. Burlakov<sup>[+]</sup>  
Max-Planck-Gesellschaft

Arbeitsgruppe “Komplexkatalyse” an der Universität Rostock  
Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock  
Telefax: Int. +381/4669369

[+] Ständige Adresse: Institut für elementorganische Verbindungen der Russischen Akademie der Wissenschaften Moskau (Rußland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. G. Oehme wird für die Aufnahme der Arbeitsgruppe im Institut für Organische Katalyseforschung gedankt.