

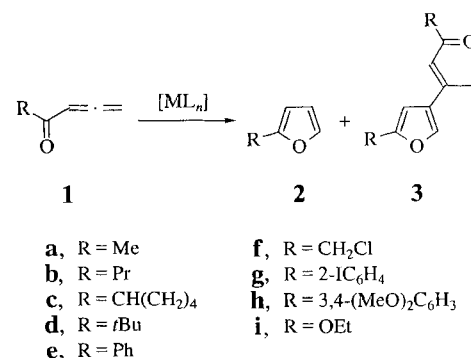
Übergangsmetallkatalysierte Dimerisierung von Allenylketonen**

A. Stephen K. Hashmi*

Furane treten in vielen Naturstoffen, wichtigen Pharmazeutika sowie Aroma- und Duftstoffen auf^[1] und erfreuen sich auch als Synthesebausteine großer Beliebtheit^[2]. Dieses Interesse ist der Grund für die vielen Anstrengungen zur Entwicklung neuer Synthesemethoden für Furane^[1–3].

Ein Meilenstein auf dem Gebiet der Übergangsmetallkatalysierten Furansynthesen ist Marshalls^[4] Entdeckung, daß die leicht zugänglichen Allenylketone **1**^[5] durch Rh^I- oder Ag^I-Katalysatoren selektiv zu Furanen isomerisiert werden können. Ähnliche Umlagerungen waren einige Jahre zuvor bei Blitzvakuumthermolysen von Allenylketonen durch Jullien et al.^[6] sowie Huntsman et al.^[7] beobachtet worden.

Nun haben wir festgestellt, daß aus den terminalen Allenylketonen **1** neben den erwarteten Isomerisierungsprodukten **2** die Dimere **3** entstehen, wobei das Produktverhältnis **2**:**3** durch den



verwendeten Katalysator nachhaltig beeinflusst wird. Trosts Palladacyclopentadien-tetracarbonsäuretetraakis(2,2,2-trifluorethylester) („Tetrakis(2,2,2-trifluorethoxycarbonyl)palladacyclopentadien“, TCPC^{TFE})^[8] gab ausgehend von **1a** dabei den höchsten Anteil an **3a** (Tabelle 1). Mit AgNO₃, [Rh₂(OAc)₄]

Tabelle 1. Reaktionen von **1a** mit einigen Übergangsmetall-Katalysatoren (1 mmol **1a** in [D₆]Aceton bei Raumtemperatur).

Katalysator (Menge [Mol-%])	2a : 3a [a]	Ausbeute an 3a [%] [b]
CuCl (1.0)	1.0:Spuren [c, d]	–
AgNO ₃ (1.0)	1.0:0 [c, d]	–
[Rh ₂ (OAc) ₄] (1.0)	1.0:0 [d]	–
[Ru(Cl) ₂ (CO) ₃] ₂ (0.5)	1.0:0 [c]	–
Pd(OAc) ₂ (0.5)	1.0:2.4	71
TCPC ^{TFE} (0.1)	1.0:8.8	86
TCPC ^{TFE} (0.05) [e]	1.0:9.0	76
TCPC ^{TFE} /PPh ₃ (0.1)	– [f]	–

[a] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. [b] **2a** kann wegen des niedrigen Siedepunktes nicht vom Solvens abgetrennt werden. [c] Es bildeten sich kleine Mengen an Nebenprodukten. [d] Langsame Reaktionen. [e] 20 mmol-Ansatz in nicht-deutertem Aceton. [f] Keine Reaktion bei Raumtemperatur, Polymerisation des Esters bei 50 °C.

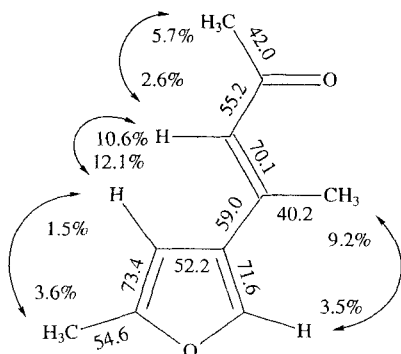
[*] Dr. A. S. K. Hashmi

Institut für Organische Chemie der Freien Universität
 Takustraße 3, D-14195 Berlin
 Telefax: Int. + 30/838-5163
 E-mail: hashmi@chemie.fu-berlin.de

[**] Der Autor dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Justus-von-Liebig-Stipendium und Prof. Dr. J. Mulzer für dessen großzügige Unterstützung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Einige der Edelmetallsalze wurden von der Degussa AG gespendet.

- Chem.* **1975**, 87, 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 263; M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* **1982**, 104, 1; T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 639; H. Grützmaier, H. Pritzkow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, 10, 23; U. Lay, H. Pritzkow, H. Grützmaier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 260; N. Tokitho, M. Saito, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2065; M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1846.
- [6] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268; S. Brooker, J.-K. Buijink, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, 10, 25.
- [7] G. Olbrich, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 73, 110; P. Bleckmann, H. Maly, R. Minkwitz, G. Olbrich, W. P. Neumann, B. Watta, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4655; G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2130, zit. Lit.
- [8] H. Braunschweig, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierrssens, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1156, zit. Lit.
- [9] S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. J. Rauscher, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 160.
- [10] A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *Polyhedron* **1988**, 7, 1909; A. M. Arif, A. H. Cowley, R. A. Jones, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1446; W.-W. du Mont, K. J. Kroth, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 792; W.-W. du Mont, M. Grenz, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1045.
- [11] M. A. Matchett, M. Y. Chang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1109.
- [12] M. Drieß, U. Winkler, W. Imhof, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1031, zit. Lit.; M. Drieß, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, im Druck; M. Drieß, S. Rell, H. Pritzkow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 253.
- [13] M. Dräger, B. Mathiasch, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1079; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1029; C. Couret, J. Escudé, J. Satgé, A. Raharinarina, J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8280.
- [14] H. Ranaivonjatovo, J. Escudé, C. Couret, J. Satgé, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1047.
- [15] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270, 284, 299.
- [16] GAUSSIAN 92, Revision C.4: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1992**. Die Standard-DZ-Valenzbasis wurde an den Atomen Ge und Sn mit einem diffusen sp-Satz (0.03, 0.02) erweitert.
- [17] **3b**: triklin, *P*₁, *a* = 11.565(6), *b* = 21.304(11), *c* = 26.443(13) Å, α = 85.46(3), β = 82.52(2), γ = 81.55(2)°, *V* = 6378 Å³, *Z* = 4, Vierkreisdiffraktometer (MoK_α-Strahlung, ω-Scan, *T* = 208 K), 2θ_{max} = 46°, 17704 gemessene Reflexe, 14049 beobachtet (*I* > 2σ(*I*)), Verfeinerung gegen *F*² (alle Daten) [20], 1239 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome in berechneten Lagen verfeinert, *R*₁ = 0.034, *wR*₂ = 0.095. – **4**: triklin, *P*₁, *a* = 11.593(7), *b* = 21.313(16), *c* = 26.479(15) Å, α = 85.81(5), β = 82.59(5), γ = 81.54(6)°, *V* = 6407 Å³, *Z* = 4, Vierkreisdiffraktometer (MoK_α-Strahlung, ω-Scan, *T* = 218 K), 2θ_{max} = 45°, 16749 gemessene Reflexe, 11155 beobachtet (*I* > 2σ(*I*)), Verfeinerung gegen *F*² (alle Daten) [20], 1229 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome in berechneten Lagen verfeinert, *R*₁ = 0.077, *wR*₂ = 0.254. – **5**: triklin, *P*₁, *a* = 11.558(6), *b* = 21.389(11), *c* = 26.639(13) Å, α = 86.15(3), β = 82.59(4), γ = 81.65(4)°, *V* = 6453 Å³, *Z* = 4, Vierkreisdiffraktometer (MoK_α-Strahlung, ω-Scan, *T* = 203 K), 2θ_{max} = 47.5°, 19174 gemessene Reflexe, 15568 beobachtet (*I* > 2σ(*I*)), Verfeinerung gegen *F*² (alle Daten) [20], 1238 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome werden anisotrop, die H-Atome in berechneten Lagen verfeinert, *R*₁ = 0.031, *wR*₂ = 0.069. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-401 771 (**5**), 401 772 (**3b**) und 401 773 (**4**) angefordert werden.
- [18] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 402; *Organometallics* **1986**, 5, 1664; A. L. Balch, D. E. Oram, *ibid.* **1986**, 5, 2159.
- [19] D. Weber, C. Mujica, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 863.
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**.

oder $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ wurde ausschließlich **2a** und mit $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}$ neben viel **2a** in Spuren auch **3a** (siehe Tabelle 3) erhalten. Die Struktur von **3a** wurde durch HETCOR-, 1-D-INADEQUATE- und NOE-NMR-Experimente aufgeklärt^[9]. Die C-C-Kopplungskonstanten und die NOE-Daten sind in Schema 1 abgebildet.



$k_H/k_D = 3.1$ (22 °C) bestimmt. Der von Marshall beschriebene H/D-Austausch mit einem protischen Solvens wurde dagegen festgestellt, allerdings findet er nur in geringem Maße statt: Die Cyclisierung von **1a** in Aceton in Gegenwart von 12 Äquivalenten D_2O lieferte nur zu 36 % an der erwarteten Position mono- und zu 64 % nichtdeuterierte Produkte. Diese Befunde sind mit einer β -H-Eliminierung in Einklang, die zur Furyl-Hydrido-Spezies **8** führt^[14]. Wegen der geringen Konzentration von **8** kann nur der langsame H/D-Austausch mit dem in hoher Konzentration vorliegenden D_2O und nicht der zwischen deuteriertem und nichtdeuteriertem **8** festgestellt werden.

8 kann durch reduktive Eliminierung das Produkt **2** oder durch Carbopalladierung eines weiteren Moleküls **1** zu **9** und anschließende reduktive Eliminierung das Dimer **3** bilden. Der elektrophile Charakter des Pd^{IV} -Atoms in **8** ist vermutlich für die hohe Selektivität der Carbopalladierung an der elektronenreicheren, endständigen Doppelbindung des Cumulens wesentlich^[15]. Die selektive Bildung der (*E*)-konfigurierten Doppelbindung kann mit der Addition des Pd-Atoms auf der dem Acylrest abgewandten Seite der Doppelbindung erklärt werden.

Die Cyclisierung von Allenylketonen zu Furanen ist also nicht auf Rh^I - und Ag^I -Verbindungen als Katalysatoren beschränkt, sondern gelingt unter anderem auch mit Pd-Verbindungen, die diese Reaktion darüber hinaus viel effektiver katalysieren. Weiterhin wurde bei der Umsetzung von terminalen Allenylketonen mit Pd^{II} -Katalysatoren ein neuartiger Reaktionsverlauf festgestellt: die Cycloisomerisierung/Dimerisierung zu **3**, das unter milden Bedingungen in präparativ brauchbaren Ausbeuten erhalten wird. Wegen der leichten Zugänglichkeit der Allenylketone öffnet sich über **3** mit seinem dendralenartigen Doppelbindungssystem^[16] z.B. ein einfacher Weg zu Ausgangsverbindungen für „Dien-transmissive“ Diels-Alder-Reaktionen^[17].

Experimentelles

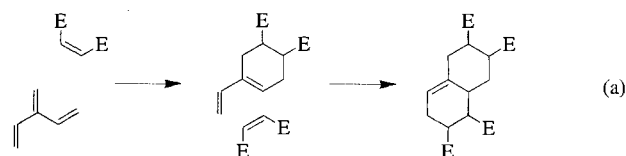
Repräsentative Arbeitsvorschrift: 1.64 g (20.0 mmol) **1a** wurden in 20 mL absolutem Aceton unter Inertgas mit 6.6 mg (10 μ mol) TCPC^{TFE} versetzt. Nach vollständigem Umsatz (NMR-Kontrolle) wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (6/1) gereinigt (1.24 g **3a**, 76 %).

Eingegangen am 14. Februar,
ergänzte Fassung am 13. April 1995 [Z 7712]

Stichworte: Allene · Furane · Palladiumverbindungen

- [1] R. L. Danheiser, E. J. Stoner, H. Koyama, D. S. Yamashita, C. A. Klade, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4407–4413, zit. Lit.
- [2] M. E. Maier, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 696–704.
- [3] Beispiele aus jüngster Zeit: a) J. A. Marshall, W. J. DuBay, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1450–1456; b) Y. Yang, H. N. C. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1723–1725; c) L. A. Paquette, P. C. Astles, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 165–169; d) A. R. Katritzky, J. Li, M. F. Gordeev, *ibid.* **1993**, *58*, 3038–3041; e) J. A. Marshall, W. J. DuBay, *ibid.* **1993**, *58*, 3602–3603; f) K. Tani, Y. Sato, S. Okamoto, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4975–4978; g) T. L. Gilchrist, *Contemp. Org. Synth.* **1994**, 205–217; h) J. A. Marshall, W. J. DuBay, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1703–1708; i) J. A. Marshall, C. E. Bennett, *ibid.* **1994**, *59*, 6110–6113.
- [4] a) J. A. Marshall, E. D. Robinson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3450–3451; b) J. A. Marshall, X. Wang, *ibid.* **1991**, *56*, 960–969; c) *ibid.* **1992**, *57*, 3387–3396; d) J. A. Marshall, G. S. Bartley, *ibid.* **1994**, *59*, 7169–7171.
- [5] a) M. Huché, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 331–342; b) H. F. Schuster, G. M. Coppola, *Allen in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1984**; c) R. C. Larock, M.-S. Chow, S. J. Smith, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2623–2624; d) D. Bernard, A. Doutheau, J. Gore, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2721–2732.
- [6] J. Jullien, J. M. Pechine, F. Perez, J. J. Piade, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1413–1416.
- [7] W. D. Huntsman, T.-K. Yin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3813–3814.
- [8] B. M. Trost, M. K. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1850–1852.
- [9] Wenn man übergangsmetallkatalysierte [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloadditionen mit nachfolgenden Doppelbindungsisomerisierungen oder Umlagerungen berücksichtigt, gelangt man zu einer großen Zahl isomerer Produkte.

- [10] Sowohl eine Standard-Diels-Alder-Reaktion mit dem Furan als elektronenreichen Dien und dem Allenylketon als elektronenarmen Dienophil als auch eine Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf, d.h. mit dem Allenylketon als 1-Oxadien und einer Doppelbindung des Furans als Dienophil, sind möglich: a) M. Bertrand, J. Le Gras, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 4336–4343; b) J. Le Gras, B. S. Galledou, M. Bertrand, *ibid.* **1988**, 757–767.
- [11] a) G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, New York, **1975**; b) P. W. Jolly in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, S. 613–711; c) B. L. Shaw, A. J. Stringer, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1973**, *7*, 1–10; d) F. L. Bowden, R. Giles, *Coord. Chim. Rev.* **1976**, *20*, 81–106.
- [12] Bei den in Tabelle 1 aufgeführten Untersuchungen wurden mit Rh^{II} und Ag^I zwar Wechselzahlen von 100 erreicht, die Reaktion benötigte dann aber für einen vollständigen Umsatz länger als eine Woche. Mit der gleichen Menge an Pd-Katalysator war die Reaktion in ca. 24 h beendet.
- [13] S. Ma, E. Negishi, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4730–4732.
- [14] Für ähnliche Pd^{IV} -Hydride siehe B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 34–42.
- [15] B. M. Trost, G. Kottirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2816–2818.
- [16] H. Hopf, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 947–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 948–960.
- [17] Zu Dien-transmissiven Reaktionen [Gl. (a)] siehe C. Spino, G. Liu, N. Tu, S. Girard, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5596–5608, zit. Lit.

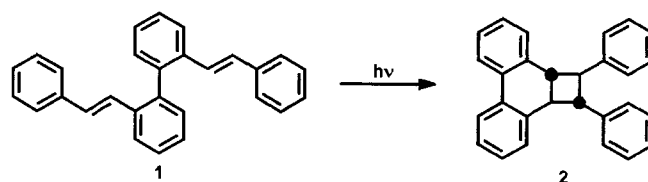


Eine Cycloadditions-Cyclodehydrierungs-Route von stilbenoiden zu ausgedehnten aromatischen Kohlenwasserstoffen

Markus Müller, Heike Mauermann-Düll, Manfred Wagner, Volker Enkelmann und Klaus Müllen*

Professor Wolfram Grimme zum 65. Geburtstag gewidmet

Die photochemische Umwandlung von 2,2'-Distyrylbiphenyl **1** liefert sowohl in Lösung^[1] als auch im Film^[2] in einer stereoselektiven [2 + 2]-Cycloaddition das Cyclobutan **2**. Aus syn-



thetischen und mechanistischen Gründen, aber auch zur Strukturierung dünner Schichten, erschien es nützlich, Verbindung **1** in ein unter thermischen Bedingungen reaktives Stilben zu überführen. Für eine intramolekulare [4 + 2]-Cycloaddition wäre das bislang unbekannte all-*trans*-2-(4-Phenylbuta-1,3-dienyl)-2'-styrylbiphenyl **3** erforderlich. Wir beschreiben hier die Synthesen von **3**, seine mild verlaufende Thermocyclisierung zum Cyclohexen **4** sowie dessen Dehydrierung zum Triphenylen **5** (Schema 1).

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. M. Müller, Dipl.-Chem. H. Mauermann-Düll, Dr. M. Wagner, Dr. V. Enkelmann, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Ackermannweg 10, D-55128 Mainz, Telefax: Int. + 6131/379-350