

- 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. Grützmacher, H. Pritzkow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, *10*, 23; U. Lay, H. Pritzkow, H. Grützmacher, *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. Pierssens, *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. Courret, J. Escudé, J. Satgé, A. Raharinirina, J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8280.
- [14] H. Ranaivonjatovo, J. Escudé, C. Courret, 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] GAUSSIAN92, 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. 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, $P\bar{1}$, $a = 11.565(6)$, $b = 21.304(11)$, $c = 26.443(13)$ Å, $\alpha = 85.46(3)$, $\beta = 82.52(2)$, $\gamma = 81.55(2)$, $V = 6378$ Å 3 , $Z = 4$, Vierkreisdiffraktometer ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, ω -Scan, $T = 208$ K), $2\theta_{\max} = 46^\circ$, 17704 gemessene Reflexe, 14049 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 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, $P\bar{1}$, $a = 11.593(7)$, $b = 21.313(16)$, $c = 26.479(15)$ Å, $\alpha = 85.81(5)$, $\beta = 82.59(5)$, $\gamma = 81.54(6)$, $V = 6407$ Å 3 , $Z = 4$, Vierkreisdiffraktometer ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, ω -Scan, $T = 218$ K), $2\theta_{\max} = 45^\circ$, 16749 gemessene Reflexe, 11155 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 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, $P\bar{1}$, $a = 11.558(6)$, $b = 21.389(11)$, $c = 26.639(13)$ Å, $\alpha = 86.15(3)$, $\beta = 82.59(4)$, $\gamma = 81.65(4)$, $V = 6453$ Å 3 , $Z = 4$, Vierkreisdiffraktometer ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, ω -Scan, $T = 203$ K), $2\theta_{\max} = 47.5^\circ$, 19174 gemessene Reflexe, 15568 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 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-401771 (5), 401772 (3b) und 401773 (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**.

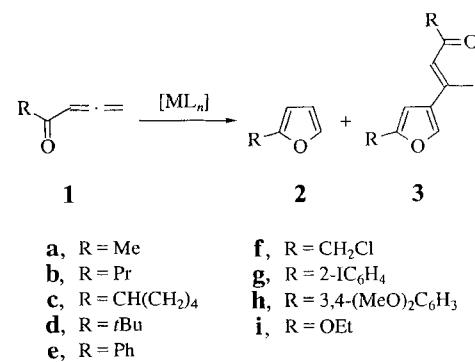
Übergangsmetallkatalysierte Dimerisierung von Allenylketonen**

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 Rh¹- oder Ag¹-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 Palladacyclopentadienetracarbonsäuretetraakis(2,2,2-trifluoroethyl-ester) („Tetrakis(2,2,2-trifluorethoxycarbonyl)palladacyclopentadien“, TCPC^{TFF})^[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** m **1a** in [D₆]Aceton bei Raumtemperatur).

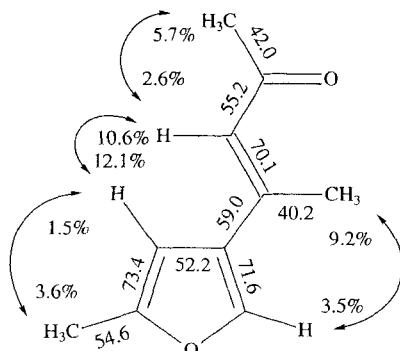
Katalysator (Menge [Mol-%])	2a : 3a [a]	Ausbeute an 3a [%] [b]
CuCl (1.0)	1.0: Spuren [c, d]	–
AgNO ₃ (1.0)	1.0:0 [c, d]	–
[Rh ₂ (OAc) ₄] (1.0)	1.0:0 [d]	–
[Ru(Cl) ₂ (CO) ₃] ₂ (0.5)	1.0:0 [c]	–
Pd(OAc) ₂ (0.5)	1.0:2.4	71
TCPC ^{TFF} (0.1)	1.0:8.8	86
TCPC ^{TFF} (0.05) [e]	1.0:9.0	76
TCPC ^{TFF} /PPh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

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^[19]. Die C-C-Kopplungskonstanten und die NOE-Daten sind in Schema 1 abgebildet.



Schema 1. C-C-Kopplungskonstanten und NOE-Effekte für **3a**.

Die Selektivität der Dimerisierung zu **3a** ist bemerkenswert. Da die Umsetzung bei Raumtemperatur bereitwillig abläuft, findet keine Diels-Alder-Reaktion zwischen der Furylgruppe eines der Produkte und dem Allenylketon statt^[10]. Es werden auch keine [2 + 2]-Cycloaddukte, wie sie aus übergangsmetallkatalysierten Dimerisierungen von nichtfunktionalisierten Allenen bekannt sind^[11], gebildet. Die trisubstituierte Doppelbindung in **3a** entsteht selektiv mit (*E*)-Konfiguration. Darüber hinaus waren mit den Pd^{II}-Katalysatoren mit einer Wechselzahl (turnover number, TON) von $\text{TON} > 1100$ viel höhere Substrat/Katalysator-Verhältnisse möglich (0.05–0.1 Mol-%) als mit dem Ag^I- (TON = 5.6)^[4c, 12] oder den Rh^I-Katalysatoren (TON = 8.5)^[4a, 12]. So konnten mit den Pd-Katalysatoren Multigramm-Mengen an **1a** umgesetzt werden. Phosphanliganden inhibieren die Pd-Katalyse.

Mit den Allenylketonen **1b–e** wurden ähnliche Resultate erzielt (Tabelle 2). Mit zunehmender Sperrigkeit des Restes R wächst der Anteil an Monomer **2** und die Ausbeuten an **3** (Tabelle 3) gehen zurück. Es konnten auch Verbindungen wie das α -Chlorketon **1f** cyclisiert werden, was mit Ag-Katalysatoren sicher nicht gelingt. Ein weiteres, bezüglich der Chemoselektivität interessantes Beispiel ist die Reaktion des Aryliodids **1g**. Es wurden weder Produkte einer oxidativen Addition mit nachfolgender inter- oder intramolekularer Carbometallierung des Allens^[13] noch eine Desaktivierung des Katalysators beobachtet. Dies eröffnet die Möglichkeit für interessante Tandemreaktionen. Bereits ein weiterer Substituent am Allen wie in **4** genügt, um die Dimerisierung vollständig zu unterdrücken: Mit

Tabelle 2. TCPC^{TFE}-katalysierte Reaktionen von **1b–e** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei Raumtemperatur.

Allenylketon	2:3 [a]	Ausbeute an 3 [%] [b]
1b	1.0:4.7	76
1c	1.0:3.0	67
1d	1.0:1.0	33
1e	1.0:6.1	81
1f	1.0:2.2	60
1g	— [c]	91

[a] ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt. [b] **2** kann wegen seiner Flüchtigkeit meist nicht vom Solvens abgetrennt werden. [c] Nicht bestimmt.

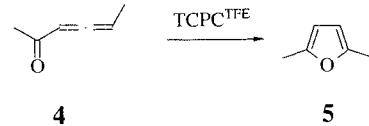
Tabelle 3. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **3a, e** und **g**.

3a: IR (Film): $\tilde{\nu} = 1675 (\text{C=O}) \text{ cm}^{-1}$; UV/Vis (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 296 nm (2.574); ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): δ = 2.08 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 2.23 (d, J = 0.8 Hz, 3H), 6.05 (q, J = 0.8 Hz, 1H), 6.25 (s, 1H), 7.39 (s, 1H); ^{13}C -NMR (67.9 MHz, CDCl_3): δ = 12.9 (q), 16.2 (q), 31.6 (q), 103.0 (d), 120.7 (d), 128.9 (s), 141.1 (d), 144.5 (s), 153.1 (s), 198.1 (s); MS (70 eV): m/z (%): 164 (34) [M^+], 149 (19), 121 (24), 93 (20), 91 (60), 78 (18), 77 (70), 65 (24); $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$: ber. 164.08373; gef. 164.08370 (MS); Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$: ber. C 73.15, H 7.37; gef. C 73.16, H 7.30

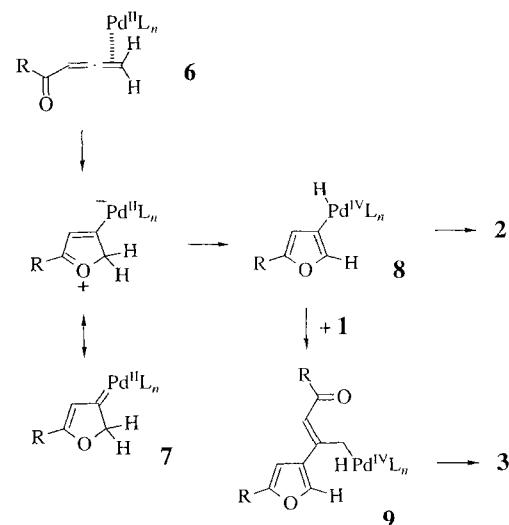
3e: IR (Film): $\tilde{\nu} = 1681 (\text{C=O}) \text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): δ = 2.53 (d, J = 0.9 Hz, 3H), 6.92 (s, 1H), 7.18 (d, J = 0.9 Hz, 1H), 7.28–7.58 (m, 6H), 7.69–7.23 (m, 2H), 7.76 (s, 1H), 7.97–8.01 (m, 2H); ^{13}C -NMR (67.9 MHz, CDCl_3): δ = 17.5 (q), 102.3 (d), 119.2 (d), 124.1 (2 d), 128.1 (d), 128.5 (2 d), 128.8 (2 d), 130.2 (s), 130.7 (s), 132.4 (d), 139.7 (s), 142.0 (d), 146.0 (s), 155.5 (s), 191.6 (s); MS (70 eV): m/z (%): 288 (35) [M^+], 273 (8), 105 (100), 77 (27); $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$: ber. 288.11503; gef. 288.11491 (MS); Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$: ber. C 83.31, H 5.59; gef. C 83.24, H 5.65

3g: IR (Film): $\tilde{\nu} = 1658 (\text{C=O}) \text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): δ = 2.56 (d, J = 0.8 Hz, 3H), 6.85 (s, 1H), 6.97–7.03 (m, 1H), 7.08–7.14 (m, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.35–7.48 (m, 3H), 7.57–7.61 (m, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.89–7.96 (m, 2H); ^{13}C -NMR (67.9 MHz, CDCl_3): δ = 17.5 (q), 92.0 (s), 94.6 (s), 106.9 (d), 121.1 (d), 128.1 (2 d), 128.5 (d), 129.3 (d), 129.6 (d), 129.7 (s), 131.3 (d), 134.3 (s), 140.0 (d), 140.7 (d), 142.6 (d), 146.1 (s), 146.9 (s), 155.0 (s), 194.6 (s); MS (70 eV): m/z (%): 540 (24) [M^+], 231 (100); $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{I}_2\text{O}_2$: ber. 539.90808; gef. 539.90854 (MS); Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{I}_2\text{O}_2$: ber. C 44.47, H 2.61; gef. C 44.47, H 2.57

nur 0.1 Mol-% Pd-Katalysator entsteht **5** in quantitativer Ausbeute (NMR). Der Ester **1i** reagierte bei Raumtemperatur nicht mit den Pd-Katalysatoren; bei höheren Temperaturen polymerisiert er.



Der Mechanismus der Bildung von **3** hängt wahrscheinlich eng mit dem der Marshall-Cycloisomerisierung von **1** zu **2** zusammen^[4d]. Danach findet vermutlich nach Koordination des Pd-Atoms durch das Allen (Komplex **6**) eine intramolekulare Oxypalladierung der terminalen Doppelbindung unter Bildung des γ -donorsubstituierten Vinylcarbenkomplexes **7** als Zwischenstufe statt. In Kreuzexperimenten zwischen an der terminalen Methylengruppe des Allens monodeuteriertem **1a** und nichtdeuteriertem **1h** (sowie zwischen analog teildeuteriertem **1h** und nichtdeuteriertem **1a**) wurde ein statistisches Gemisch aus den Monomeren **2a** und **2h**, den Dimeren **3a** und **3h** sowie den beiden gemischten Dimeren gebildet. Eine Deuteriumverteilung, die auf einen H/D-Austausch schließen ließe, wurde dabei nicht erhalten, wohl aber ein Deuterium-Isotopeneffekt von



$k_H/k_D = 3.1$ (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 elektronenreichereren, 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 Furanan 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 μmol) TCPC^{TPE} 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, *Allenes 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 isomener 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.

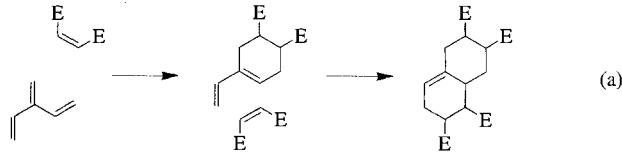
- [13] S. Ma, E. Negishi, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4730–4732.

- [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.

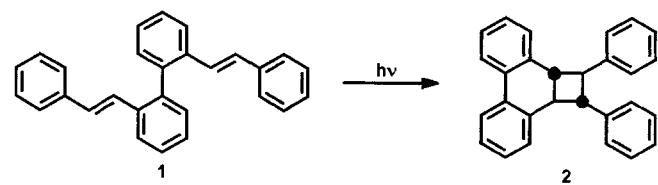


Eine Cycloadditions-Cyclodehydrierungs-Route von stilbenoiden zu ausgedehnten aromatischen Kohlenwasserstoffen

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^[11] als auch im Film^[22] 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 Synthese 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