

Eine neue Kupferkomplex-katalysierte Ring-schlußreaktion von 1,2-Bisketenen mit Alkoholen zu 5-Alkoxy-2,3-dihydrofuran-2-onen^{**}

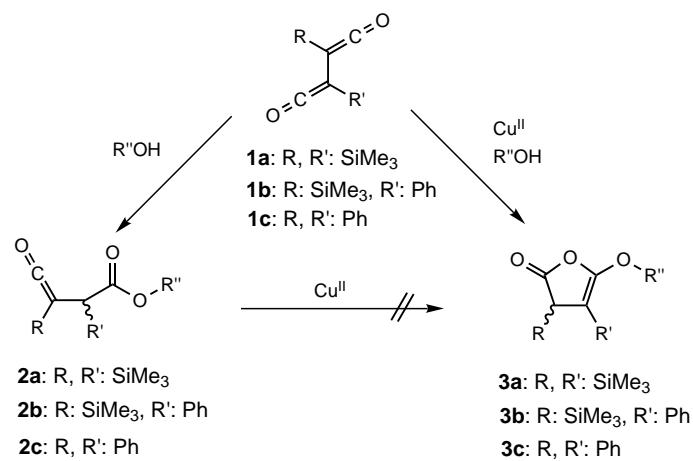
Michael M. Dejmek und Rüdiger Selke*

In memoriam Horst Pracejus

Bei Versuchen zur Umsetzung der nach Tidwell et al.^[1] gut zugänglichen 1,2-Bisketene **1a–c** mit Alkoholen oder Phenolen entdeckten wir eine neue chelatkatalysierte Ring-schlußreaktion, die zu 5-Alkoxy- bzw. 5-Aryloxy-2,3-dihydrofuran-2-onen **3a–c** führt. Eine ähnliche Grundstruktur kann bisher nur bei zwei weiteren Verbindungen als gesichert gelten.^[2] Eine möglichst einfache Herstellungsmethode für diese reaktionsfähigen β,γ -ungesättigten Dihydrofuran-2-one mit Ketenacetal-Substruktur ist besonderes deshalb interessant, weil zahlreiche ähnliche Verbindungen – meist α,β -ungesättigte Dihydrofuran-2-one – als Biomimetika,^[3] z. B. mit antibiotischer,^[3a] cancerostatischer,^[3b,c] herbicider^[3a,d,e] oder anthelmintischer^[3a] Wirkung oder als Bestandteil von Digitalisglycosiden^[3f] erhebliche Bedeutung haben. Da das einzige bekannte 5-Aryloxy-substituierte $\Delta^{\beta,\gamma}$ -Butenolid ebenfalls antibiotisch wirkt,^[2b] sind auch von den neuen Verbindungen interessante Bioaktivitäten zu erwarten.

Bemerkenswerterweise gelingt die neue Ringschlußreaktion bisher nur katalytisch und verläuft hochselektiv. Metallkomplexe von Ketenen wurden als mögliche Zwischenstufen bei katalytischen Reaktionen wie der CO₂-Fixierung und der CO-Aktivierung^[4] intensiv untersucht. Anders als bei Umsetzungen von Ketenen, die gelegentlich durch Chelate katalysiert werden, meistens jedoch nur stöchiometrisch verlaufen,^[5] sind komplexkatalysierte Reaktionen von Bisketenen offenbar nicht beschrieben. Interessante Cyclisierungen – vor allem mit Kohlenmonoxid – sind bisher von Bisallen, Ketenallen und Vinylallen bekannt.^[6] Auch ein Bisketen-Komplex, $[\eta^5\text{-CpCo}(\eta^4\text{-bisketen})]$, konnte isoliert werden.^[7] Wir berichten nun über die erste Metallkomplex-katalysierte Umsetzung von 1,2-Bisketenen (Schema 1).

Da Kupfer(II)-acetylacetonat bereits 1972 von Samtleben und Pracejus^[8] erfolgreich als Katalysator für die Alkoholyse von Monoketenen eingesetzt worden war, begannen wir unsere Untersuchungen mit diesem quadratisch-planaren Komplex. In Gegenwart dieses Katalysators fand jedoch keine Reaktion zwischen dem Bisketen **1a** und Ethanol statt. Dagegen gelang mit dem in Lösung verzerrt-tetraedrischen Kupfer(II)-Komplex von Hydroxymethylencampher **7**^[9] die katalytische Umsetzung von **1a** mit Ethanol. Dabei wurde aber nicht das erwartete Alkoholyseprodukt **2a** ($R'' = \text{Et}$), sondern das Cyclisierungsprodukt 2,3-Dihydrofuran-2-on **3a** ($R'' = \text{Et}$) erhalten (Schema 1). Wie wir nachweisen konnten,



Schema 1. Umsetzung der Bisketene **1** mit Alkoholen.

verläuft die Reaktion nicht über den Ketenylester, sondern direkt vom 1,2-Bisketen zum Dihydrofuran-2-on.

Die höchste Selektivität (99% bei 98% Umsatz) erzielten wir mit dem Komplex der Schiff-Base **8** (Tabelle 1).^[10] Alle Komplexe, die diese Umsetzung erfolgreich katalysieren, haben einen in Lösung verzerrt-tetraedrischen Aufbau ge-

Tabelle 1. Einfluß des Katalysators auf die Reaktion von **1a** mit Ethanol zu **3a**.^[a]

Ligand LH (oder LH ₂)	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität [%]
6	[Cu ^{II} L ₂]	<1	–
7	[Cu ^{II} L ₂]	95	92
8	[Cu ^{II} L ₂]	98	99
9	[Cu ^{II} L ₂]	<1	–
10	[Cu ^{II} L] [Ni ^{II} L] [Co ^{II} L] [Pd ^{II} L]	86 <1 <1 <1	83 – – –
11	[Cu ^{II} L]	82	78
12	[Cu ^I (cod) ₂]BF ₄	85	83
13	[Cu ^I (dppe) ₂]Cl ₂	36	72

[a] Reaktionsbedingungen: 3 mL einer Toluollösung – 0.1M an Bisketen und 0.11M an Ethanol – wurden mit 3.3 Mol-% Katalysator (in Substanz hergestellt) 12 h bei 25 °C umgesetzt.

[*] Prof. Dr. R. Selke, Dipl.-Ing. M. M. Dejmek
Institut für organische Katalyseforschung
Abteilung „Asymmetrische Katalyse“
Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock
Fax: (+49) 381-4669324
E-mail: rselke@chemie1.uni-rostock.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. G. Oehme danken wir für anregende Diskussionen.

meinsam. Auch mit den Kupfer(I)-Komplexen von (*Z,Z*)-Cycloocta-1,5-dien (**cod**) **12** und 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)-ethan (dppe) **13** gelang die Ringschlußreaktion, während in Gegenwart von quadratisch-planaren Bisligand-Komplexen mit 1,8-Hydroxychinolin **9** und mit Salen- oder Porphyrinderivaten keine Umsetzung stattfand.

Da pseudoquadratisch-planare Monoligand-Chelate von dreizähnigen Schiff-Basen aus Salicylaldehyd und 1,2-Ami-noalkoholen **10**^[11] oder α -Aminosäuren **11**^[12] aber als Katalysatoren wirken können, kommen wir zu dem Schluß, daß das Metallzentrum entweder zwei freie Koordinationsstellen in *cis*-Stellung haben muß, oder daß diese – wie bei den tetraedrischen Komplexen – leicht geschaffen werden können. Der entscheidende Reaktionsschritt dürfte daher ein nucleophiler Angriff der Hydroxykomponente auf einen Kupferbisketen-Komplex mit ähnlicher Struktur wie ein Cobalt-1,2-bisketen-Chelat^[7] sein. Versuche, diesen Cobaltkomplex zum Dihydrofuran-2-on umzusetzen, schlugen jedoch fehl; die katalytische Cyclisierung gelang nur mit Kupfer als Zentralmetall. Auch die Chelate von 14 anderen Metallen (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, Pt, Pb) erwiesen sich als katalytisch inaktiv.

Unpolare Lösungsmittel sind als Reaktionsmedium besonders geeignet (Tabelle 2); mit steigender Koordinationsfähigkeit nehmen Umsatz und Selektivität ab.^[13]

Tabelle 2. Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktion von **1a** mit Ethanol; Katalysator [CuL₂], LH = **8**.^[a]

Lösungsmittel	Umsatz [%]	Selektivität [%]
<i>n</i> -Hexan	99	99
Toluol	98	99
CH ₂ Cl ₂	85	89
THF	23	45
DMF	< 1	–

[a] Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 1.

Die Struktur der Hydroxykomponente wirkt sich auf die Reaktion kaum aus. So gelang der Ringschluß mit allen 50 verwendeten Alkoholen, wobei die Umsätze mit tertiären Alkoholen zwar niedriger sind als mit primären und sekundären, die Selektivitäten aber im allgemeinen bei > 95 % liegen und nur für Phenolderivate etwas abfallen (Tabelle 3). Dies ist vermutlich auf ihre höhere Acidität und damit auf eine sauer katalysierte Konkurrenzreaktion zurückzuführen, die ausschließlich die Ketenylester **2a–c** liefert.

Bei Verwendung des erheblich reaktiveren unsymmetrisch substituierten Bisketens **1b** änderte sich die Ausbeute nur

Tabelle 3. Einfluß des Alkohols bei der Reaktion mit **1a** in Toluol; Katalysator [CuL₂], LH = **8**.^[a]

R''	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Sdp./p [°C]/[mbar]	Zers. [°C]
Et	98	99	62/1.0	–
<i>i</i> Pr	97	98	67/0.5	–
Adamantyl	78	96	–	87
Ph	98	91	–	94
<i>p</i> -Nitrophenyl	93	89	–	91
<i>p</i> -Methoxyphenyl	95	83	–	–

[a] Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 1.

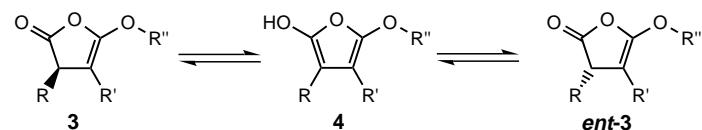
wenig (Tabelle 4); das Regioisomer **3b** entstand als einziges Reaktionsprodukt. Die noch höhere Reaktivität des Bisketens **1c** für die unkatalysierte Umsetzung zum Ketenylester

Tabelle 4. Umsetzung der Bisketene **1** mit Ethanol; Katalysator [CuL₂], LH = **8**.^[a]

Bisketen	R	R'	Umsatz [%]	Selektivität [%]
1a	SiMe ₃	SiMe ₃	99	99
1b	Ph	SiMe ₃	99	91
1c	Ph	Ph	92	65

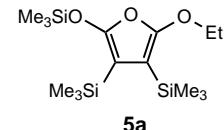
[a] Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 1; **1a** wurde thermisch in Substanz, **1b, c** durch Bestrahlung bei 350 nm *in situ* erhalten.^[1b]

2c führt zu einer geringeren Selektivität, so daß nur 65 % des gewünschten 2,3-Dihydrofuranons **3c** erhalten wurden. Die stereoselektive Steuerung der Reaktion durch chirale Katalysatoren gelang nicht. Ein Grund hierfür könnte die Racemisierung der gebildeten 2,3-Dihydrofuranone **3a–c** über die



Schema 2. Racemisierung der 2,3-Dihydrofuranone **3**.

Furane **4** sein (Schema 2). Das Furan **4a** konnte als Trimethylsilylether **5a** abgefangen und isoliert werden.



Die bisher unbekannte, spezifisch durch Kupferkomplexe katalysierte Umsetzung von 1,2-Bisketenen mit Alkoholen sollte dazu anregen, komplexkatalysierten Reaktionen mit Ketenen als einem bisher vernachlässigten Gebiet der Ketenchemie mehr Aufmerksamkeit zu widmen.

Experimentelles

3a: 5.0 g (22 mmol) **1a**,^[1] 1.1 g (23 mmol) Ethanol und 0.3 g (3 Mol-%) **8**^[10] wurden in 70 mL Toluol gelöst und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt. **3a** wurde als farblose Fraktion vom Siedepunkt 62 °C (1 mbar) erhalten; Ausbeute 5.8 g (95 %). ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 4.06 (q, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 1H; CH₂), 3.96 (q, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 1H; CH₂), 2.94 (s, 1H), 1.25 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 3H; CH₃), 0.11 (s, 9H; SiMe₃), 0.09 (s, 9H; SiMe₃); ¹³C-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 176.9 (C2), 159.0 (C5), 84.3 (C4), 66.9 (CH₂), 43.7 (C3), 14.7 (CH₃), -0.3 (C4-Si(CH₃)₃), -2.7 (C3-Si(CH₃)₃); IR (Toluol, CaF₂, 0.1 mm, 25 °C): ν = 1796 cm⁻¹ (C=O), 1638 (C=C).

Ein eingegangen am 15. September 1997, veränderte Fassung am 24. Februar 1998 [Z10920]

Stichwörter: Cyclisierungen • Homogene Katalyse • Ketene • Kupfer • Metallkomplexe

[1] a) A. D. Allen, J. Ma, M. A. McAllister, T. T. Tidwell, D. Zhao, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 265–271; b) J. D. Colomvacos, I. Eagle, J. Ma, D. L. Pole, T. T. Tidwell, J. Warkentin, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 9522–9527, zit. Lit.

- [2] a) A. S. Kende, *Chem. Ind. (London)* **1956**, 1053–1054; b) A. Malabarba, P. Ferrari, A. Deapoli, G. G. Galla, B. Cavalleri, *Farmaco Ed. Sci.* **1986**, 41, 131–150.
- [3] a) J. Haynes, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1948**, 46–72; b) Y. Satomi, H. Nishino, A. Iwashima, M. Torihara, Y. Tamai, M. Ito, *Anti-Cancer Drug Des.* **1992**, 7, 169–179; c) T. Kawamori, T. Tanaka, Y. Hirose, K. Satoh, A. Hara, M. Torihara, Y. Tamai, J. Yamahara, H. Mori, *Cancer Lett.* **1995**, 92, 159–165; d) A. B. Peppermann, H. G. Cutler, *ACS Symp. Ser. Washington* **1991**, 443, 278–287 (*Synth. Chem. Agrochem.* 2); e) L. Sparapano, A. Evidente, *Nat. Toxins* **1995**, 3, 166–173; f) T. Staroske, L. Hennig, P. Welzel, H.-J. Hofmann, D. Müller, T. Häusler, W. S. Sheldrick, S. Zillikens, B. Gretzer, H. Push, H. G. Glitsch, *Tetrahedron* **1996**, 52, 12723–12744.
- [4] P. Hoffmann, L. A. Perez-Moya, O. Steigelmann, J. Riede, *Organometallics* **1992**, 11, 1167–1176, zit. Lit.
- [5] G. L. Geoffry, S. L. Bassner, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, 28, 1–83, zit. Lit.
- [6] a) M. Murakami, K. Itami, Y. Ito, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2943–2946; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2943–2946; b) M. S. Sigman, B. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11783–11788; c) C. A. Merlic, M. E. Pauly, *ibid.* **1996**, 118, 11319–11320; d) W. Huang, D. Fang, K. Temsler, T. T. Tidwell, *ibid.* **1997**, 119, 2832–2838.
- [7] C. F. Jewell, L. S. Liebeskind, M. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6715–6716.
- [8] R. Samtleben, H. Pracejus, *Z. Chem.* **1972**, 12, 153.
- [9] R. L. Lintvedt, A. M. Fatta, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2489–2495.
- [10] L. Sacconi, M. Ciampolini, *J. Chem. Soc.* **1964**, 276–280.
- [11] R. P. Houghton, D. J. Pointer, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4214–4220.
- [12] L. L. Koh, J. O. Ranford, W. T. Robinson, J. O. Svensson, A. L. C. Tan, D. Wu, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6466–6472.
- [13] Umsätze beziehen sich auf die Bisketene **1a–c**, Selektivitäten auf die Bildung der 2,3-Dihydrofuranone **3a–c**. Die Werte wurden nach 12 h IR-spektroskopisch ermittelt; die Standardabweichung beträgt etwas mehr als $\pm 1\%$. Einzige Nebenprodukte waren die Ketenylester **2a–c**.

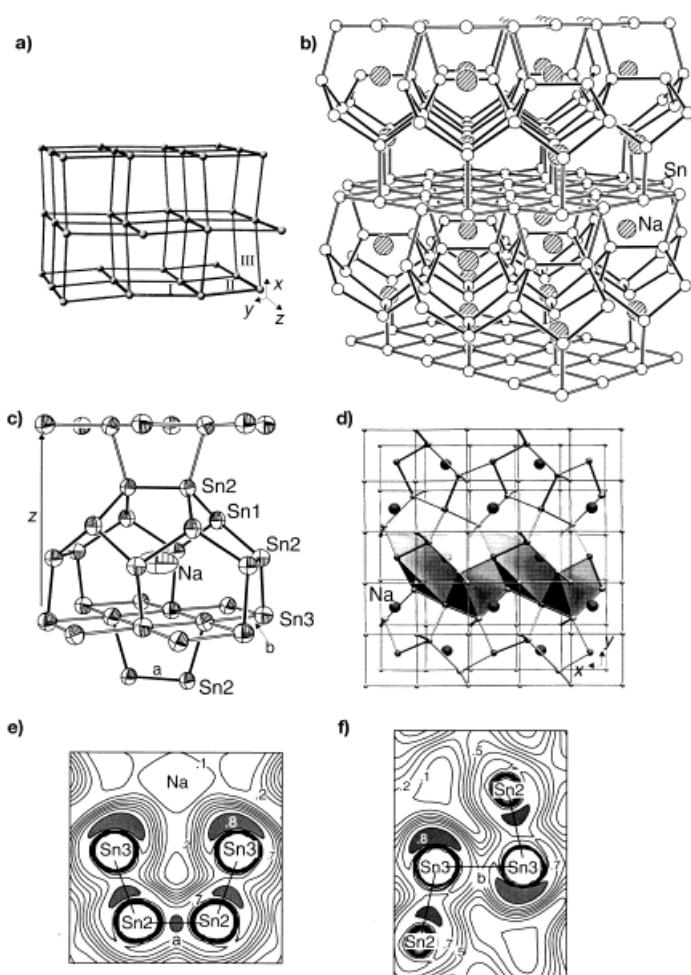


Abb. 1. a) Ausschnitt aus der β -Sn-Struktur. Die Atome liegen in Schichten parallel zur xz - und yz -Ebene vor. Die eingezeichneten Parallelogramme sind coplanar (I und II) oder orthogonal (II und III) zueinander (siehe auch B in Schema 1). b)–d) Ausschnitte aus der Struktur von NaSn_5 . b) Der große Ausschnitt macht die Stapelung der Fünfringeinheiten deutlich. c) Die zwölf Sn-Atome dieses Ausschnitts (Sn1- und Sn2-Atome), die nicht Teile quadratischer Sn-Netze sind, bilden eine von Polyquinanen abgeleitete Struktureinheit. Zusammen mit den acht überbrückten Atomen des unteren quadratischen Netzes ist der Ausschnitt topologisch äquivalent zu einem pentagonalen Dodekaeder (siehe auch Schema 2). Die Auslenkungsparameter sind mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. d) Die beiden ausgefüllten Einheiten zeigen mit ihrer Öffnung nach unten. Die konvexen Einbuchtungen, die durch die translationssymmetrische Anordnung der konkaven Wannen entstehen, entsprechen diesen. Sie zeigen mit ihrer Öffnung nach oben und füllen zusammen mit den zuerst genannten den Raum zwischen den Netzebenen vollständig aus. Abstände und Winkel siehe Schema 1, Tabelle 1 und Text. e) und f) Darstellungen der ELF auf Schnitten durch die Struktur von NaSn_5 parallel zur z -Richtung und durch die in c) bezeichneten Bindungen a und b. Die ELF ist auf Werte zwischen 0 und 1 normiert. Die Höhenlinien sind mit der Abstufung $\text{ELF} = 0.1$ gewählt. In e) erkennt man deutlich die Abwinkelung und Ausrichtung der freien Elektronenpaare der Sn3-Atome (Details siehe Text).

NaSn₅ – eine intermetallische Phase mit Strukturmotiven des kovalent aufgebauten α - und des metallischen β -Zinns

Thomas F. Fässler* und Christian Kronseder

Unter Standardbedingungen liegt Zinn in der metallischen β -Modifikation vor, wobei im Kristall jedes Sn-Atom verzerrt oktaedrisch von sechs weiteren Sn-Atomen umgeben ist (Abb. 1a, Schema 1, Tabelle 1). Bekanntlich wandelt sich β -Sn unterhalb von 13.2 °C in das um 2.09 kJ mol⁻¹ stabilere kubische α -Sn (Diamantstruktur) um.^[1] In dieser weniger dichten Modifikation beträgt die Koordinationszahl aller Atome vier, und die Struktur lässt sich mit lokalisierten Zwei-Zentren-zwei-Elektronen(2z2e)-Bindungen beschreiben (Schema 1). Wie α -Sn sind auch alle strukturell charakterisierten binären, zinnreichen Alkalimetallstannide kovalent aufgebaute Verbindungen. Werden entsprechend dem

Zintl-Klemm-Busmann(ZKB)-Konzept die Valenzelektronen der elektropositiven Alkalimetallatome den Sn-Atomen zugewiesen, lässt sich die Zahl drei- und vierbindiger Zinnatome sowie die Zahl der homoatomaren Bindungen mit der (8– N)-Regel bestimmen. Die dreibindigen Atome weisen eine negative Ladung oder ein freies Elektronenpaar auf. Die anionischen Teilstrukturen in ASn oder A₄Sn₄ (A = Na–Rb;

[*] Dr. T. F. Fässler, C. Kronseder

Laboratorium für Anorganische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1149
E-mail: faessler@inorg.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde von der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich gefördert.