

Funktionalisierung aromatischer Azoverbindungen durch cobaltkatalysierte, regioselektive Doppeladdition von Tolan: 2,6-Distilbenylazobenzole und 2,3-Dihydrocinnoline**

Günther Halbritter, Falk Knoch, Alexander Wolski und Horst Kisch*

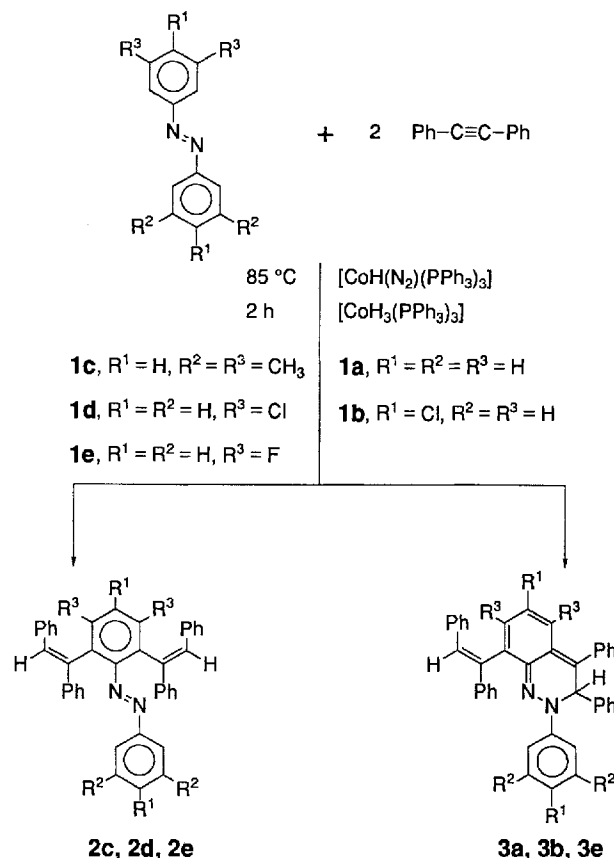
Professor Borislav Bogdanović zum 60. Geburtstag gewidmet

Die leicht zugänglichen aromatischen Azoverbindungen können in der Regel nur für Heterocyclensynthesen verwendet werden, wenn sie durch Übergangsmetallcarbonyle ($M = Co, Ru$) aktiviert werden. Dann gelingen C-N-Verknüpfungen mit Kohlenmonoxid^[1], Alkinen^[2], Aminen und Alkoholen^[3]. Eine meist unerwünschte Konkurrenzreaktion ist dabei oft die unter N=N-Spaltung ablaufende *ortho*-Semidinumlagerung, wie sie auch in Gegenwart von Eisencarbonylen beobachtet wird^[4]. In Gegenwart von $[CoCl(L)_3]$ ($L = PPh_3$)^[5] oder $[Pd(pap)(CH_3CN)_2]^+$ ($pap = ortho$ -(Phenylazo)phenyl)^[6] und Tolan entstehen dagegen in einer stöchiometrischen Reaktion unter Erhaltung der N-N-Bindung N-Arylaminoindole oder 2-Arylcinnoliniumsalze, als Resultat einer 1:1-Addition. Wir haben nun gefunden, daß bei Verwendung von $[CoH_3L_3]$ oder $[CoH(N_2)L_3]$ eine katalytische und regioselektive 2:1-Addition von Tolan zu bisher unbekannten 2,6-Di(*trans*-stilbenyl)-azobenzolderivaten und 2,3-Dihydrocinnolinen stattfindet.

Trägt man in eine Schmelze von Diphenylacetylen (Tolan) und Azobenzol **1a** oder seinem Derivat **1b** bei 85 °C $[CoH(N_2)(PPh_3)_3]$ oder $[CoH_3(PPh_3)_3]$ ein, so tritt augenblicklich eine lebhafte Gasentwicklung und Rotfärbung auf. Man erhält die Verbindungen **3a** bzw. **3b** als rote Pulver, die durch Säulenchromatographie gereinigt werden (Schema 1).

Die Röntgenstrukturanalyse^[7, 8] von **3b** ergab, daß zwei Alkinmoleküle in die beiden *ortho*-C-H-Bindungen eines Benzolringes eingeschoben wurden und eine der so entstandenen *trans*-Stilbenylgruppen mit der N=N-Bindung zu einem bisher unbekannten 2,3-Dihydrocinnolinring verknüpft wurde (Abb. 1)^[9]. Das *ortho*-chinoid System ist durch alternierende C-C-Bindungslängen von etwa 135 und 143 pm und kurze C10-N1- und C15-C1-Abstände von ca. 132 bzw. 137 pm charakterisiert. Das Stickstoffatom N2 liegt nur 1.6 pm über der von N1, C2 und C20 gebildeten Ebene. Die dadurch mögliche Konjugation des chinoiden Systems mit dem 4-Chlorphenylsubstituenten kommt in den verkürzten Bindungen N1-N2 (135 pm) und N2-C20 (141 pm) zum Ausdruck. Im allgemeinen bleibt in Dihydrocinnolinen der aromatische Charakter des benzoiden Ringes erhalten. Dementsprechend sind in der Literatur bisher nur 1,2- und die stabileren 1,4-Dihydroformen beschrieben worden^[10]. Die wenigen Beispiele, in denen ebenfalls ein *ortho*-chinoides System Teil des Cinnolingerüsts ist, 4-Phenyl-4*H*-cyclopentacinnolin^[11], 3(2*H*)-Cinnolinone^[12] und ein Pyrrolo[1,2*b*]cinnolinderivat^[13], sind stets durch ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom in 3-Position ausgezeichnet, wodurch planare und damit durch Konjugation stabilisierte Systeme entstehen können. In **3b** ist dieses Atom dagegen sp^3 -hybridisiert.

Mit 3,5,3',5'-Tetramethylazobenzol **1c** als Azokomponente tritt eine Orangefärbung auf, und man erhält **2c** als oranges



Schema 1. Synthese der 2,6-Distilbenylazobenzole **2** und 2,3-Dihydrocinnoline **3**.

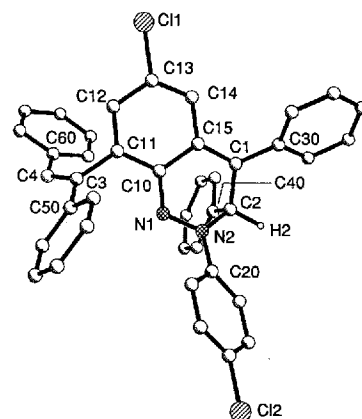


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall: Außer H2 sind die Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: N1-N2 135.1(7), N2-C2 147.0(8), C2-C1 152.8(9), C1-C15 137.5(8), C15-C14 143.3(9), C14-C13 134.9(9), C13-C12 142.2(9), C12-C11 136.2(9), C11-C10 143.8(9), C10-N1 132.4(8), C20-N2 141.2(8), N2-C2-C1 104.3(5), C2-C1-C15 113.9(5), C1-C15-C14 125.1(5), C15-C14-C13 119.2(5), C14-C13-C12 124.7(6), C13-C12-C11 118.7(5), C12-C11-C10 119.9(5), C11-C10-N1 117.0(5), N2-N1-C10 115.7(5), N1-N2-C20 115.7(5), N1-N2-C2 120.0(4), C2-N2-C20 124.3(5), C1-C2-C40 114.5(5), N2-C2-C40 112.4(5).

Pulver, das durch Extraktion mit Ether gereinigt werden kann. Wie aus dessen Röntgenstrukturanalyse^[8, 14] folgt, hat hier ebenfalls eine regioselektive Einschiebung zweier Alkine in die *ortho*-C-H-Bindungen eines Benzolringes stattgefunden, allerdings ohne gleichzeitige C-N-Verknüpfung (Abb. 2)^[15]. Auch die so erhaltenen 2,6-Di(*trans*-stilbenyl)azobenzolderivate sind bisher noch nicht beschrieben worden. 3,5-Dichlorazobenzol **1d**

[*] Prof. Dr. H. Kisch, Dr. F. Knoch, Dr. A. Wolski, Dipl.-Chem. G. Halbritter Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen Telefax: Int. + 9131/857363

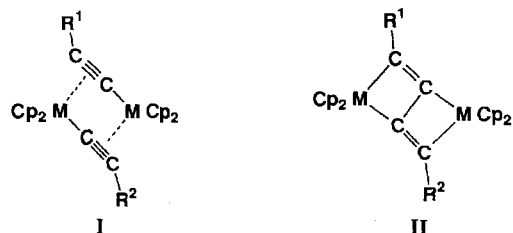
[**] Übergangsmetallkomplexe von Diazenen, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung gefördert. – 31. Mitteilung: D. Garn, F. Knoch, H. Kisch, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 155.

- [17] Analoges wurde bei der Orthometallierung mit $[\text{MeMn}(\text{CO})_3]$ beobachtet: M. I. Bruce, B. L. Goodall, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 558.
- [18] Analog wie bei Iridium- und Rhodiumkomplexen sollte auch hier die alternative Einschiebung in eine Co-C-Bindung aus thermodynamischen Gründen benachteiligt sein: a) H. E. Selnau, J. S. Merola, *Organometallics* **1993**, *12*, 3800; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4008; c) W. T. Boese, A. S. Goldman, *Organometallics* **1991**, *10*, 782.
- [19] Dessen im Vergleich zum anderen N-Arylrest niedriger liegendes LUMO könnte die Regioselektivität dieses zweiten nucleophilen Angriffs erklären.
- [20] Das Pulverbeugungsdiagramm zeigt die Reflexe von beiden Verbindungen.
- [21] Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß in Lösung auch Spuren der Isomere mit *cis*-Stilbenylgruppen vorhanden sind.

Synthese und Struktur des kleinsten bekannten cyclischen Cumulens; Umsetzung von 1,3-Diinen mit Zirconocenkomplexen**

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

Seit einiger Zeit untersuchen wir die von den Metallen M und den Substituenten der Diene abhängige Wechselwirkung disubstituierter Butadiene mit Metallocenen der vierten Nebengruppe, „ Cp_2M^+ “. Dabei zeigte sich, daß für $\text{M} = \text{Ti}$ die zentrale C-C-Einfachbindung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ gespalten wird und sich ein dimerer Komplex bildet, $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ ^[1], in dem verbrückende $\sigma-\pi$ -Acetylidgruppen auftreten (Typ I). Die Spaltungsreaktion erwies sich als substituentenabhängig, denn bei allen anderen untersuchten disubstituierten Butadienen $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}^2$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$, *t*Bu; $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$, *t*Bu) bleibt für $\text{M} = \text{Ti}$ die C_4 -Einheit intakt, und es bilden sich zweikernige Komplexe mit Tetrahydro-*trans-trans*-butadien-Einheiten ($\mu-\eta(1-3), \eta(2-4)$ -*trans,trans*-Butadien oder „Zickzack-Butadien“) zwischen den Ti-Zentren (Typ II)^[2].



Im Falle $\text{M} = \text{Zr}$ scheint die Spaltung der Diene bevorzugt zu sein. Bei Verwendung des Zirconocen-Generators $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{thf})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ ^[3] werden mit Ausnahme von *t*BuC≡C-C≡C*t*Bu alle genannten Butadiene gespalten.

[*] Prof. Dr. U. Rosenthal, Dipl.-Chem. A. Ohff, Dr. W. Baumann, Dr. R. Kempe, Dr. A. Tillack, Dr. V. V. Burlakov^[1]
Max-Planck-Gesellschaft
Arbeitsgruppe „Komplekxkatalyse“ an der Universität Rostock
Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock
Telefax: Int. +381/4669369

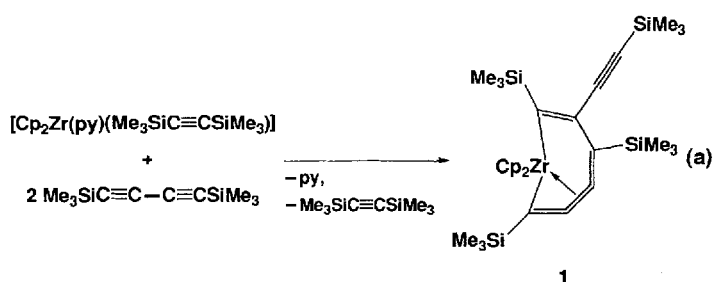
[*] Ständige Adresse: Institut für elementorganische Verbindungen der Russischen Akademie der Wissenschaften, Moskau (Rußland)

[**] 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 Katalysenforschung gedankt.

Dabei entsteht für $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$ der kürzlich auch auf anderem Wege erhaltene Komplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ ^[4]. Aus den unsymmetrisch substituierten Butadienen ($\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$, *t*Bu) wurden erstmalig Komplexe mit verschiedenen $\sigma-\pi$ -Acetylidbrücken zwischen zwei Zr-Zentren, $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CR}^1)(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CR}^2)\text{ZrCp}_2]$, hergestellt^[5]. Bei der Umsetzung mit Di-*tert*-butyl-1,3-butadien fallen schlecht zu trennende Produktgemische an, die kein Spaltungsprodukt enthalten.

Setzt man den Alkinzirconocen-Komplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ ^[6] (py = Pyridin) als Zirconocen-Generator ein, so entstehen in überraschenden Reaktionen neuartige Zirconocenkomplexe. Diese Umsetzungen machen deutlich, daß in Reaktionen von Komplexen des Typs $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{L})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ ($\text{L} = \text{thf}$, py) mit Diinen die Bedeutung der Liganden L für den Reaktionsablauf nicht trivial ist.

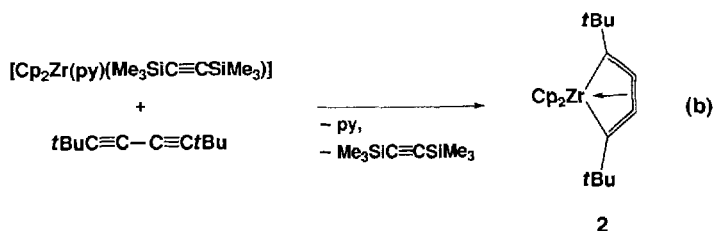
Mit $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ bildet sich der Zweikernkomplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ nur als Nebenprodukt, und es kommt hauptsächlich zu einer ungewöhnlichen Kupplung von zwei Diinmolekülen unter Bildung des Zirconocenkomplexes **1** [Gl. (a)]. Dieser wurde kürzlich auch bei der Umsetzung



des gleichen Butadiins mit Di-*n*-butylzirconocen (Vorstufe des Cp_2Zr -Generators: $[\text{Cp}_2\text{Zr}(n\text{-buten})]$ ^[8]) erhalten^[9]. Er kristallisiert in Form gelber Prismen, die unter Argon im Bereich von 187–188 °C schmelzen^[7].

1 enthält als 2,4,7-Tris(trimethylsilyl)-3-(trimethylsilylethynyl)zirconacyclohepta-2,4,5,6-tetraen das bisher kleinste cyclische Cumulen (siebengliedrig)^[10]. Vordem hatte man lediglich das organische Cumulen Cyclonona-1,2,3-trien^[11] isoliert und in situ ein Cyclohexa-1,2,3-trien nachgewiesen^[12].

Bei der Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ mit *t*BuC≡C-C≡C*t*Bu bildet sich entgegen der Erwartung (Spaltungs- oder Kupplungsprodukt) der Komplex **2**, in dem ein Zirconocen nur durch ein Diin komplexiert ist [Gl. (b)].



2 kristallisiert in Form hellgrüner Nadeln, die beim Erhitzen im Bereich von 190–192 °C unter Zersetzung schmelzen. Sie sind empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Im IR-Spektrum zeigt **2** im Bereich der Streckerschwingungen koordinierter ($1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) oder freier C-C-Dreifachbindungen ($2050\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$) keine Absorptionen.