

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LXXII¹⁾

Spaltung der Doppelbindung von 1-Vinyl-2-pyrrolidon und β -substituierten 1-Vinylpyrrolidonen bei der Umsetzung mit Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0)

Ernst Otto Fischer* und Bernhard Dorrer

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 7. Dezember 1973

Bei der Umsetzung von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) mit 1-Vinyl-2-pyrrolidon entsteht durch Übertragung einer Methylengruppe auf den Carben-Rest α -Methoxystyrol. Durch Einsetzen methylsubstituierter 1-Vinylpyrrolidone wird die Herkunft der übertragenen Methylengruppe bewiesen. Die Produkte werden anhand ihrer IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren identifiziert. Als Reaktionsmechanismus wird ein cyclischer Übergangszustand vorgeschlagen, der — in Analogie zur heterolytischen Fragmentierung nach Grob — die Spaltung und Neuknüpfung einer Doppelbindung erklärt.

Transition Metal Carbene Complexes, LXXII¹⁾

Cleavage of the Double Bond of 1-Vinyl-2-pyrrolidone and β -Substituted 1-Vinylpyrrolidones by Reaction with Pentacarbonyl(methoxyphenylcarbene)chromium(0)

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarbene)chromium(0) reacts with 1-vinyl-2-pyrrolidone to form α -methoxystyrene by transfer of a methylene group to the carbene moiety. The origin of the transferred methylene group is proved by using methylsubstituted 1-vinylpyrrolidones. The reaction products are identified by their i.r., ¹H n.m.r., and mass spectra. As reaction mechanism a cyclic transition state is proposed, which explains the breaking and following formation of a double bond analogously to the heterolytic fragmentation according to Grob.

Experimentelle Ergebnisse

In Übergangsmetallcarbonyl-carben-Komplexen ist die Bindung des Carbenliganden an das Zentralmetall entscheidend von dem Wechselspiel der σ -Donorbindung und der π -Rückbindung („back donation“)²⁾ beeinflusst. Komplexgebundene Carbene unterscheiden sich somit erheblich von den freien Carbenen, was sich letztlich in ihrer Stabilität äußert³⁾. Trotz des veränderten Charakters zeigen sie jedoch eine Reihe von Reaktionen, die denen freier Carbene analog sind⁴⁾. Dazu zählen die Darstellung von Cyclopropanderivaten aus α,β -ungesättigten Carbonsäureestern und Vinyl-

¹⁾ LXXI. Mittel.: E. O. Fischer und S. Riedmüller, Chem. Ber. 107, 915 (1974).

²⁾ O. S. Mills und A. D. Redhouse, J. Chem. Soc. A 1968, 642.

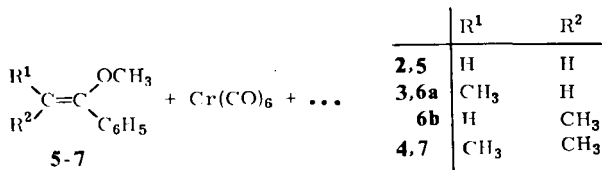
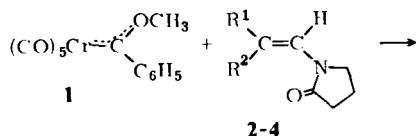
³⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 580 (1964).

⁴⁾ W. Kirmse, Carbene Chemistry, Academic Press, New York 1971.

äthern^{5,6)}, die Bildung von β -Dichlolenoläthern mit aus Quecksilberverbindungen freigesetztem Dichlorcarben⁷⁾, die Dimerisierung bei der thermischen Abspaltung wie auch die Ringsynthese von Oxazolin-Derivaten⁸⁾.

Es konnte daher erwartet werden, daß obige Befunde sich auch auf andere Doppelbindungssysteme übertragen ließen. Um auf dem Gebiet der polaren Doppelbindungen, die sich als besonders reaktiv erwiesen hatten, neue Ergebnisse zu gewinnen, wurde Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**1**) mit 1-Vinyl-2-pyrrolidon (**2**) umgesetzt.

Ein den vorgenannten Verbindungen ähnliches Additionsprodukt konnte jedoch nicht erhalten werden. Vielmehr wurde in 48proz. Ausbeute α -Methoxystyrol (**5**) isoliert.



Das Reaktionsprodukt enthält als Teil des Moleküls die Struktur C(OCH₃)C₆H₅ des ehemaligen Carbenliganden. Es mußte daher vermutet werden, daß der Carbenligand die Methylengruppierung des 1-Vinyl-2-pyrrolidons unter Aufbrechen und Neubildung einer Doppelbindung übernommen hatte.

Durch Einsetzen der substituierten Vinylpyrrolidone **3**, **4** konnte das Entstehen des Styrol-Derivates geklärt und die vermutete Übertragung eines Methyleneastes bewiesen werden.

Zur Darstellung von **5–7** wurde der Carben-Komplex **1** mit der äquimolaren Menge des entsprechenden *N*-substituierten Pyrrolidons **2**, **3**, **4** mehrere Stunden bei Rückflußtemperatur in Benzol erhitzt. Der Reaktionsverlauf konnte im IR anhand der Abnahme der ν CO-Banden des Carben-Komplexes und der Zunahme der ν CO-Absorption von Cr(CO)₆ verfolgt werden. Die Aufarbeitung erfolgte durch mehrfaches vorsichtiges Destillieren; **6** und **7** ließen sich mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie analysenrein gewinnen.

Im Vergleich mit Arbeiten an ähnlichen Doppelbindungssystemen⁹⁾ ohne zusätzliche Keto-Funktion fiel die höhere Reaktivität der *N*-substituierten Pyrrolidone auf. Es soll daher ein Einfluß der Carbonylgruppe auf das Reaktionsgeschehen diskutiert werden.

⁵⁾ K. H. Dötz und E. O. Fischer, Chem. Ber. **105**, 1356 (1972).

⁶⁾ E. O. Fischer und K. H. Dötz, Chem. Ber. **105**, 3966 (1972).

⁷⁾ A. De Renzi und E. O. Fischer, Inorg. Chim. Acta, im Druck.

⁸⁾ E. O. Fischer, K. Weiß und K. Burger, Chem. Ber. **106**, 1581 (1973).

⁹⁾ E. O. Fischer und B. Dorrer, unveröffentlichte Ergebnisse.

Im Prinzip sind den *N*-Alkenylpyrrolidonen zwei Möglichkeiten zur Ausbildung von Resonanzformen gegeben:



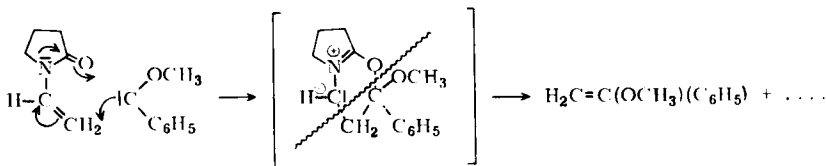
Studien konnten bislang keine endgültige Klärung der Frage bringen, mit welchem Gewicht die Grenzformen Ib) und IIb) am wirklichen Zustand des Moleküls beteiligt sind.

Mesomerie I gleicht der eines Enamins, die Grenzform Ib) daher einer Imoniumstruktur. Charakteristisch ist für Enamine, daß die IR-Absorption ihrer Doppelbindung recht empfindlich auf Substitution in β -Stellung reagiert¹⁰). Tatsächlich ergibt ein Vergleich der Doppelbindungsabsorption von 2–4 bei zunehmender Methylsubstitution in β -Stellung eine Verschiebung der $\nu_{C=C}$ -Frequenz um 30 cm^{-1} nach kürzeren Wellen, entsprechend einem steigenden Gewicht der Grenzstruktur Ia).

Die Carbonylabsorptionen liegen bei 1700 cm^{-1} im regulären Bereich der 5-Ring-Lactame¹¹). Die ν_{CO} -Frequenz schwankt um 9 cm^{-1} , jedoch ohne einfachen Zusammenhang mit der Substitution in β -Stellung.

Die *N*-Alkenylpyrrolidone 2–4 unterscheiden sich durch ihre höhere Stabilität und wesentlich bessere Wasserlöslichkeit von den analogen Pyrrolidino-enaminen des Acet-, Propion- und Isobutyraldehyds. Die Anwesenheit einer Carbonylgruppe im Stickstoffheterocyclus dürfte daher auch auf die Polarität der Moleküle von erheblichem Einfluß sein.

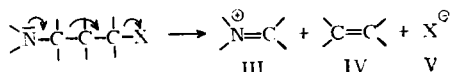
Für die Deutung des Reaktionsablaufs liegt die Annahme eines cyclischen Übergangszustandes nahe. Unter Einbeziehung der Vinylgruppe und der Keto-Funktion des *N*-Vinylpyrrolidons könnte durch Eintreten der Carbeneinheit ein sechsgliedriger Übergangszustand gebildet werden, der dann vielleicht ähnlich einer Fragmentierung nach *Grob* in die Reaktionsprodukte zerfällt:



¹⁰) G. Opitz, H. Hellmann und H. W. Schubert, Liebigs Ann. Chem. **623**, 112 (1959); R. Dulou, E. Elkik und A. Veillard, Bull. Soc. Chim. France V **27**, 967 (1960); W. D. Gurowitz und M. A. Joseph, unveröffentlichte Ergebnisse, entnommen aus: G. A. Cook, Enamines, M. Dekker, London 1969.

¹¹) W. Klemperer, M. W. Cronyn, A. H. Maki und G. C. Pimentel, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5846 (1954); R. Mecke und R. Mecke, Chem. Ber. **89**, 343 (1956); H. H. Wassermann, F. M. Precopio und Tien-Chuan Liu, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4093 (1952).

Bei der heterolytischen Fragmentierung¹²⁾ zerfallen unter anderem γ -Heteroalkylamine in drei Gruppen, wobei neben einer Imoniumstruktur als elektrofuge und einer um ein Elektron reicheren nucleofugen Gruppe als „mittlere Gruppe“ ein ungesättigtes System entsteht:



In unserem Fall würden die beiden Fragmente III und V dem gleichen Molekül angehören und in noch unbekannter Weise weiterreagieren, während die „mittlere Gruppe“ IV dem beobachteten Produkt entspricht.

Der vorgeschlagene Mechanismus zeigt keine Beteiligung des Übergangsmetall-carbonyl-carben-Komplexes. Die Freisetzung des Carbenliganden müßte daher als Primärschritt vorgeschaltet werden. Ob jedoch tatsächlich kurzzeitig ein freies Carben auftritt, läßt sich bislang kaum abschätzen, ebensowenig wie der Einfluß des Zentralmetalls auf den postulierten cyclischen Übergangszustand. Das Isomerenverhältnis der Verbindung **6** von 68,5% *Z*-Isomerem **6a** zu 31,5% *E*-Isomerem **6b** (gaschromatographisch bestimmt) zeigt immerhin, daß im Reaktionsmechanismus mit einem Stadium weitgehend freier Drehbarkeit des Carbens gerechnet werden muß. Im vorgeschlagenen Mechanismus wäre das der Zeitpunkt unmittelbar vor dem Eintritt in den postulierten sechsgliedrigen Übergangszustand. Weitere experimentelle Untersuchungen könnten durchaus ein Modifizieren der Reaktionshypothese notwendig werden lassen, besonders, was den Einfluß des Komplexes bzw. des Zentralmetalls angeht.

Spektroskopische Identifizierung von 5–7

Die IR-Spektren lassen klar die Absorptionen der Gruppen erkennen, die in den Verbindungen enthalten sind. Neben den C–H-Valenzschwingungen aromatischer, olefinischer und aliphatischer Protonen oberhalb und unterhalb 3000 cm⁻¹ zeigen sich die Absorptionen der C=C-Doppelbindungen mit schwacher bis mittlerer Intensität im Bereich um 1650 cm⁻¹ wie auch die Phenylbanden bei 1600 und 1500 cm⁻¹. Der fingerprint-Bereich ist durch eine Anzahl starker Absorptionen gekennzeichnet, die auf Gerüstschwingungen zurückzuführen sind.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **5** zeigt die Resonanzen der Vinylprotonen mit den zu erwartenden Werten für chemische Verschiebung und Kopplungskonstante ($\tau = 5.37$ und 5.85 ppm, $J = 2.8$ Hz)^{13,14)}. Die Differenz der chemischen Verschiebung der geminalen Protonen von ca. 0.5 ppm entspricht den Beobachtungen, die am Styrol gewonnen wurden¹⁵⁾ Im entsprechenden Spektrum von **6** sind die Protonenresonanzen der beiden Isomeren im Intensitätsverhältnis **6a**:**6b** von etwa 2:1 zu beobachten, was in weitgehender Übereinstimmung mit dem gaschromatographischen Befund steht. Auch die Massenspektren bestätigen das vorliegende Ergebnis. Ver-

¹²⁾ C. A. Grob, *Angew. Chem.* **81**, 543 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 535 (1969).

¹³⁾ D. H. Williams und J. Fleming, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, G. Thieme, Stuttgart 1968.

¹⁴⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High-resolution NMR Spectroscopy*, Volumes I and II, Pergamon Press, Oxford 1965.

¹⁵⁾ C. N. Banwell und N. Sheppard, *Mol. Phys.* **3**, 351 (1960).

bindung **5** zeigt in den Fragmenten $[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$ ($m/e = 104$) und $[\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$ ($m/e = 103$) das Styrolgerüst; bei **6** läßt sich in den Fragmenten $[\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$ ($m/e = 147$) und $[\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5]$ ($m/e = 117$) dagegen das β -Methylstyrolgerüst erkennen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, und der *Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Untersuchungen sowie den *Farbwerken Hoechst AG*, Frankfurt/Main, für die freundliche Überlassung von 1-(2,2-Dimethylvinyl)-2-pyrrolidon.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und mit getrockneten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung des Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chroms(0) erfolgte nach der Literatur¹⁶⁾.

¹H-NMR-Spektren: Varian A 60. — IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 21 (CO-Bereich); Beckman IR 10. — Massenspektren: Atlas CH-4 Massenspektrometer, Ionenquelle TO 4 mit Gaseinlaßsystem. Gaschromatographie: Perkin-Elmer Fraktometer Modell 116, Säule: Polyglycol 4000 auf Celite 545, 60/100 mesh KOH-behandelt; Hupe und Busch, Modell APG 402 (präparativ).

α -Methoxystyrol (5): Die Lösung von 4.82 g (15.4 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**1**) und 1.66 ml (15.4 mmol) frisch dest. 1-Vinyl-2-pyrrolidon (**2**) in 10 ml Benzol wird unter Rühren sehr langsam aufgeheizt, bis nach einigen h eine Temp. von 80°C erreicht ist. Nach 7 h wird das Benzol i. Wasserstrahlvak. abgezogen, wobei eine braune zähe Flüssigkeit von charakteristischem Geruch zurückbleibt, die i. Hochvak. unter Erhitzen bis 100°C an einen mit Trockeneis gekühlten Sublimationsfinger destilliert wird. Die Kühlung wird unterbrochen und das vom Kühlfinger abtauende Destillat mit wenig Pentan in einen 100-ml-Kolben gespült, der einen seitlichen Hahnansatz zum Einleiten von Stickstoff besitzt. Man erhält einen gelbroten Kristallbrei, der neben dem gewünschten Produkt große Mengen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und wenig unumgesetztes **1** enthält. Die Mischung wird unter Kühlung auf -20°C viermal mit je 5 ml Pentan durchgearbeitet und jeweils nach Absitzenlassen der $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Kristalle in eine D3-Fritte dekantiert. Nach Absaugen in ein 40-ml-Schlenkrohr und Einengen fallen aus der weinroten Lösung weitere $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Kristalle aus. Zur Entfernung des restlichen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wird das schräg eingespannte Schlenkrohr 5 cm oberhalb des Flüssigkeitsspiegels mit einem Kragen aus Trockeneis umgeben, Hochvak. angelegt und mit einem Magnetrührer mehrere h gerührt. Alles $\text{Cr}(\text{CO})_6$ sublimiert dabei an die gekühlte Gefäßwand, und die klare Lösung kann in ein zweites, etwa 40 ml fassendes Schlenkrohr abpipettiert werden. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt in ein anderes Schlenkrohr umkondensiert. Dazu verbindet man beide Rohre mit einem kurzen PVC-Schlauch, friert das Schlenkrohr mit dem Produkt in flüssigem Stickstoff ein, legt Hochvak. an und schließt das System gegen die Vakuumpumpe ab. Dann wird das leere Schlenkrohr mit flüssigem Stickstoff gekühlt und die Flüssigkeit unter Rühren auf 38°C erwärmt. Während mehrerer Stunden läßt sich so das gewünschte α -Methoxystyrol farblos übertreiben.

Leichtersiedende Komponenten werden entfernt, indem die klare, farblose Flüssigkeit 12 h i. Ölpumpenvak. gerührt wird. Ausb. 0.99 g (48%, bez. auf **1**).

IR (kapillar zwischen NaCl-Fenstern): 3050, 3000, 2940, 2900, 2830, 1634, 1595, 1570, 1490, 1460, 1440, 1310, 1295, 1280, 1190, 1120, 1070, 1040, 895, 795, 765, 682 cm^{-1} . — ¹H-NMR (CCl_4 , ca. 30proz., int. TMS): C_6H_5 $\tau = 2.55$ (m, 5), CH 5.37 (d, $J = 2.8$ Hz, 1),

¹⁶⁾ E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dörz, J. Müller und H. Werner, J. Organomet. Chem. **16**, P29 (1969).

CH 5.85 (d, $J = 2.8$ Hz, 1), OCH₃ 6.32 (s, 3). — MS (50 eV): $m/e = 134$ (M⁺), ferner Fragmente bei $m/e = 133, 132, 120, 105, 104, 103, 102, 91, 78, 77, 65, 63, 51, 50, 43, 39$. $m^* = 132.0$ (133 + H⁺), 82.9 (105 + C₂H₄), 58.5 (78 + C₂H₂), 57.6 (77 + C₂H₂), 56.5 (77 + CO), 33.8 (51 + C₂H₂).

C₉H₁₀O (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 O 11.92

Gef. C 80.52 H 7.51 O 11.90 Mol.-Masse 134 (massenspektrometr.)

α-Methoxy-*β*-methylstyrol (6): Zur siedenden Lösung von 5.47 g (17.5 mmol) **1** in 30 ml Benzol werden während 4 h unter gutem Rühren 2.19 ml (17.5 mmol) frisch dest. 1-(1-Propenyl)-2-pyrrolidon (**3**) in 10 ml Benzol getropft. Nach 1.5 h scheiden sich im Kühler farblose Cr(CO)₆-Kristalle ab. 8 h nach Beenden des Eintropfens wird die Reaktionslösung über eine D4-Fritte filtriert. Es können 0.8 g Cr(CO)₆ zurückgewonnen werden. Das Filtrat wird i. Wasserstrahlvak. unter gelindem Erwärmen soweit eingengt, bis eine braune, zähe Flüssigkeit zurückbleibt. Sie wird i. Hochvak. an einen mit Trockeneis gekühlten Sublimationsfinger destilliert, wobei eine Wasserbadtemp. von 55°C nicht überschritten werden sollte. Das hellgelbe Destillat, das beim Abtauen des Kühlfingers abtropft, muß erneut nach dem gleichen Verfahren destilliert werden. Diesmal jedoch wird eine maximale Wasserbadtemp. von 38°C eingehalten. Daraufhin wird eine farblose Flüssigkeit erhalten. Dieses Produkt wird nun im Verhältnis 1:1 mit Hexan verdünnt und zweimal der präparativen Gaschromatographie unterzogen (20% Silicongummi SE 30 auf Chromosorb 60/80 mesh, Säulentemp. 160°C, Einlaß- und Auslaßtemp. 280°C. Trägergas Stickstoff, nachgereinigt, 0.5 Liter/min). Nach der zweiten Trennung wird eine beginnende Zersetzung der Substanz festgestellt. Schwach gelbliche Flüssigkeit. Ausb. 0.46 g (18%, bez. auf **1**).

IR (kapillar zwischen NaCl-Fenstern): 3060, 2990, 2940, 2910, 2830, 1725, 1690, 1655, 1600, 1575, 1490, 1445, 1365, 1315, 1260, 1220, 1127, 1070, 1030, 1012, 970, 950, 918, 795, 770, 740, 695, 630 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃, ca. 30proz., int. TMS): **6a**: C₆H₅ τ = 2.62 (m, 5), CH 4.62 (q, $J = 7$ Hz, 1), OCH₃ 6.48 (s, 3), CH₃ 8.22 (d, $J = 7$ Hz, 3). **6b**: C₆H₅ τ = 2.62 (m, 5), CH 5.20 (q, $J = 7$ Hz, 1), OCH₃ 6.40 (s, 3), CH₃ 8.32 (d, $J = 7$ Hz, 3). — MS (50 eV): $m/e = 148$ (M⁺), 147, 136, 134, 121, 117, 115, 105, 103, 91, 77, 51. $m^* = 146.0$ (147 + H⁺), 93.1 (117 + OCH₂), 113.0 (115 + H₂), 56.5 (77 + CO), 33.8 (51 + C₂H₂).

C₁₀H₁₂O (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16 O 10.79

Gef. C 80.40 H 8.06 O 11.30 Mol.-Masse 148 (massenspektrometr.)

α-Methoxy-*β,β'*-dimethylstyrol (**7**) wird weitgehend wie **6** dargestellt. Eingesetzt werden 2.76 g (8.8 mmol) **1** in 20 ml Benzol sowie 1.23 ml (8.8 mmol) frisch dest. 1-(2,2-Dimethylvinyl)-2-pyrrolidon (**4**), mit 10 ml Benzol verdünnt. Das Reaktionsprodukt wird nach der destillativen Isolierung nur einmal präparativ gaschromatographisch gereinigt (20% Silicongummi SE 30 auf Chromosorb 60/80 mesh, Säulentemp. 155°C, Einlaßtemp. 240°C, Auslaßtemp. 215°C. Trägergas Stickstoff, nachgereinigt, 0.5 Liter/min). Farblose Flüssigkeit; Ausb. 0.20 g (14%, bez. auf **1**).

IR (kapillar zwischen NaCl-Fenstern): 3060, 3030, 2990, 2910, 2860, 2830, 1670, 1600, 1575, 1490, 1440, 1380, 1285, 1270, 1210, 1190, 1134, 1070, 1047, 1023, 978, 918, 770, 700 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃, ca. 30proz., int. TMS): C₆H₅ τ = 2.60 (s, 5), OCH₃ 6.70 (s, 3), CH₃ 8.15 (s, 3), CH₃ 8.33 (s, 3). — MS (50 eV): $m/e = 162$ (M⁺), 161, 147, 131, 130, 129, 117, 115, 105, 91, 77, 51. $m^* = 133.4$ (147 + CH₃), 113.2 (129 + H₂O), 93.1 (117 + H₂CO), 89.9 (115 + CH₃OH).

C₁₁H₁₄O (162.2) Ber. C 81.44 H 8.69 O 9.86

Gef. C 81.09 H 8.59 O 10.20 Mol.-Masse 162 (massenspektrometr.)