

Reaktionen von Komplexliganden, XI<sup>1)</sup>

## Stereoselektivität der Einschlebung von Inaminen in die Chrom-Carbenkohlenstoff-Bindung: erster Schritt einer zweistufigen Synthese von Indanon- und Indenon-Derivaten

Karl Heinz Dötz\* und Ingrid Pruskil

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

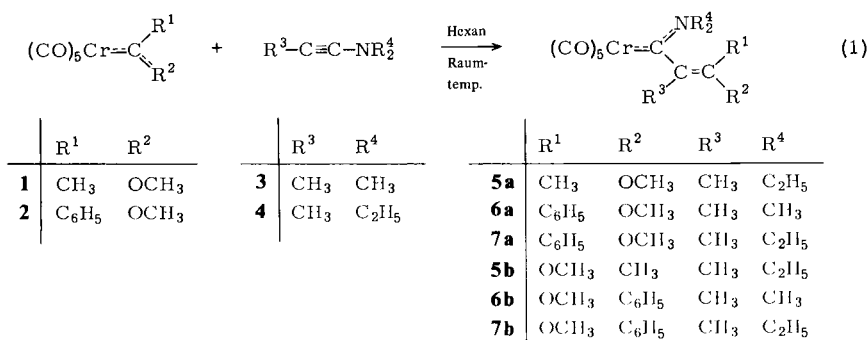
Eingegangen am 25. Oktober 1977

### Reactions of Complex Ligands, XI<sup>1)</sup>

#### Stereoselectivity of the Insertion of Ynamines into the Chromium Carbene Bond: First Step of a Two-Step Synthesis of Indanone and Indenone Derivatives

Pentacarbonyl[methoxymethyl(or phenyl)carbene]chromium (**1**, **2**) reacts with 1-(dialkylamino)-acetylenes (**3**, **4**) in a stereoselective way to give *E*- and *Z*-pentacarbonyl(alkenylaminocarbene)-chromium complexes (**5**–**7**) via insertion of the alkyne into the metal-carbene bond. The thermolysis of pentacarbonyl[(diethylamino)-*E*-(β-methoxy-α-methylstyryl)carbene]chromium (**7a**) in *n*-decane results in the formation of the tricarbonylchromium complexes of 2-methyl-1-indenone (**8**) and *trans*-3-methoxy-2-methyl-1-indanone (**9**).

Inamine reagieren mit Carben-Carbonyl-Komplexen von Metallen der VI. und VII. Neben-  
gruppe unter Einschlebung der Alkinfunktion in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung<sup>2-4)</sup>.  
Wir untersuchten nun die Stereoselektivität dieser Reaktion anhand der Umsetzung von Penta-  
carbonyl[methoxymethyl(bzw. phenyl)carben]chrom (**1** bzw. **2**) mit 1-(Dimethylamino)- und



<sup>1)</sup> X. Mitteil.: R. Dietz, K. H. Dötz und D. Neugebauer, *Nouv. J. Chim.* **2**, 59 (1978).

<sup>2)</sup> K. H. Dötz und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **99**, 309 (1975).

<sup>3)</sup> K. H. Dötz und I. Pruskil, *J. Organomet. Chem.* **132**, 115 (1977).

<sup>4)</sup> K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **110**, 78 (1977).

1-(Diethylamino)propin (**3** und **4**). Dabei ließen sich neben den bereits bekannten *E*-konfigurierten Alkenylaminocarbon-Komplexen **5a**–**7a** in sehr geringen Ausbeuten jeweils auch die entsprechenden *Z*-Isomeren **5b**–**7b** isolieren (Gl. 1). Die *E*:*Z*-Isomerenverhältnisse (*a*:*b*) ergaben sich zu 19:1 (**5**), 45:1 (**6**) und 14.5:1 (**7**).

Die IR-Spektren der Reaktionsprodukte (Tab. 1) weisen neben den für  $(\text{CO})_5\text{CrL}$ -Komplexe niedriger Gesamtsymmetrie charakteristischen  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden noch Absorptionen im  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ - und  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ -Bereich auf, wie sie für Alkoxy(alkenylamino)carbon-Liganden zu erwarten sind. Während sich die Carbonylfrequenzen innerhalb eines Isomerenpaares nicht wesentlich unterscheiden, sind die typischen Banden des Carbenliganden bei den *Z*-Isomeren gegenüber den *E*-Komplexen nach kürzeren Wellenlängen verschoben.

Tab. 1. IR-Absorptionsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von **5**–**7**

	$A_1$	$\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{a)}}$		$A_1$	$\nu(\text{C}=\text{C})^{\text{b)}}$	$\nu(\text{C}=\text{N})^{\text{b)}}$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})^{\text{b)}}$
		B	(E)				
<b>5a</b>	2053 m	1965 w	1931 vs	1914 s	1655 m	1510 m	1030 m
<b>5b</b>	2052 m	1962 w	1935 s 1923 s	1909 s	1665 m	1520 s	1035 m
<b>6a</b>	2056 m	1969 w	1934 s 1928 vs	1918 s	1625 w	1527 w	1108 m
<b>6b</b>	2056 m	1966 w	1937 s 1931 s	1920 s	1640 w	1540 m	1110 m
<b>7a</b>	2052 m	1969 w	1936 s 1926 vs	1909 s	1614 w	1508 m	1100 m
<b>7b</b>	2056 m	1962 w	1936 s 1925 s	1909 s	1650 w	1520 m	1120 m

<sup>a)</sup> In *n*-Hexan.

<sup>b)</sup> Als KBr-Preßling.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **5**–**7**;  $\delta$ -Werte, int. TMS,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , Raumtemp.

	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{OCH}_3$	$\text{NCH}_2$	$\text{NCH}_3$	$=\text{CCH}_3$	$\text{NCH}_2\text{CH}_3$
<b>5a</b>		3.48 (s, 3)	4.13 (q, 2) <i>Z</i> 3.65 (dq, 2) <i>E</i>		1.74 (q, 3) <sup>a)</sup> 1.69 (q, 3) <sup>a)</sup>	1.43 (t, 3) <i>Z</i> 1.22 (t, 3) <i>E</i>
<b>5b</b>		3.60 (s, 3)	4.17 (dq, 2) <i>Z</i> 3.69 (q, 2) <i>E</i>		1.89 (q, 3) <sup>b)</sup> 1.76 (q, 3) <sup>b)</sup>	1.42 (t, 3) <i>Z</i> 1.23 (t, 3) <i>E</i>
<b>6a</b>	7.48 (m, 5)	3.96 (s, 3)		3.56 (s, 6) <i>ZE</i>	2.05 (s, 3)	
<b>6b</b>	7.75 (m, 5)	3.87 (s, 3)		3.50 (s, 3) <i>Z</i> 3.36 (s, 3) <i>E</i>	1.76 (s, 3)	
<b>7a</b>	7.34 (m, 5)	3.52 (s, 3)	4.30 (m, 2) <i>Z</i> 3.75 (m, 2) <i>E</i>		2.03 (s, 3)	1.45 (t, 3) <i>Z</i> 1.33 (t, 3) <i>E</i>
<b>7b</b>	7.50 (s, 5)	3.36 (s, 3)	4.24 (dq, 2) <i>Z</i> 3.79 (q, 2, br) <i>E</i>		1.71 (s, 3)	1.45 (t, 3) <i>Z</i> 1.37 (t, 3) <i>E</i>

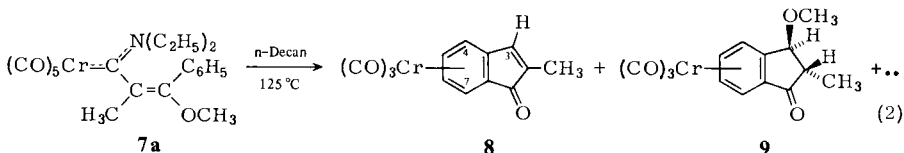
<sup>a)</sup>  $^5J_{\text{H,H}} = 1.15$  Hz.

<sup>b)</sup>  $^5J_{\text{H,H}} = 0.90$  Hz.

Die Konfiguration innerhalb des Alkenylrestes läßt sich aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) ableiten. So sind die Signale für die Methylgruppe  $\text{R}^3$  bei den *Z*-Isomeren **6b** und **7b** gegenüber den *E*-Verbindungen **6a** und **7a** deutlich nach höheren Feldstärken verschoben. Dies ist auf die verstärkte diamagnetische Abschirmung zurückzuführen, die Methylprotonen in Gegenwart

*cis*-ständiger Phenylkerne erleiden<sup>5)</sup>. Des weiteren spricht die für den Propenylcarben-Komplex **5b** gefundene Kopplungskonstante  $^5J_{H,H}$  von 0,90 Hz (gegenüber  $^5J_{H,H} = 1,15$  Hz für **5a**) für eine *cis*-Stellung der olefinischen Methylgruppen<sup>5,6)</sup>. Die über die Quartettstruktur hinaus aufgespaltenen Resonanzabsorptionen der NCH<sub>2</sub>-Protonen in **5b** und **7b** zeigen deren Diastereotopie an. Offenbar ist – wie bei den entsprechenden *E*-Isomeren<sup>4)</sup> – der Alkenylrest um die C<sub>Carben</sub>–C<sup>α</sup>-Bindung aus der Metall-Carbenkohlenstoff-Stickstoff-Ebene herausgedreht, was jeweils die Bildung zweier Atropisomere zur Folge hat. Eine freie Rotation des Alkenylrestes konnte etwa bei **7b** auch durch Erwärmen bis 140°C in [D<sub>8</sub>]Toluol nicht beobachtet werden.

Unabhängig von den spektroskopischen Ergebnissen wird die Konfigurationszuordnung auch durch das unterschiedliche Reaktionsverhalten der (Diethylamino)styrylcarben-Komplexe beim Erwärmen in *n*-Decan bestätigt<sup>7)</sup>. Während das *Z*-Isomere **7b** dabei nur Zersetzung erfährt, cyclisiert das *E*-Isomere **7a** – begünstigt durch die Nähe von Phenylring und Carbenkohlenstoffatom – zum Indangerüst. Dies weist auf einen Angriff des Carbenkohlenstoffs an der *ortho*-Position des Phenylkerns hin. Als Hauptprodukte werden Tricarbonyl(2-methyl-1-indenon)chrom (**8**) und Tricarbonyl(*trans*-3-methoxy-2-methyl-1-indanon)chrom (**9**) isoliert (Gl. 2). Da sich beim Erwärmen einer Lösung von **9** in siedendem *n*-Octan IR-spektroskopisch kein Inden-Komplex **8** nachweisen ließ, konnte ausgeschlossen werden, daß unter den Reaktionsbedingungen der Inden-Ligand in **8** durch eine 1,2-Eliminierung aus dem Indan-Derivat **9** entsteht.



Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **8** (s. exp. Teil) ist dem olefinischen Proton ein Multipllett bei  $\delta = 7,58$  zuzuordnen. Eine derartige, über die durch die Wechselwirkung mit der vicinalen Methylgruppe bedingte Quartettstruktur hinausgehende Aufspaltung wurde schon früher bei Derivaten des Indens und Benzofurans mit einer zusätzlichen Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen 3-H und 7-H erklärt<sup>8)</sup>. Dadurch sowie durch seine chemische Verschiebung, die mit der des 3-ständigen Protons im unsubstituierten Inden<sup>9,10)</sup> nahezu übereinstimmt, muß dem Vinylwasserstoffatom in **8** die 3-Stellung zugeordnet werden.

Die Konfiguration des Indanon-Liganden in **9** läßt sich insbesondere aus den Signalen der ringständigen aliphatischen Protonen ableiten. Deren Kopplungskonstante  $^3J_{H,H}$  von 4,5 Hz (s. exp. Teil) gilt als charakteristisch für *trans*-ständige vicinale Wasserstoffatome in ähnlichen Fünfringsystemen<sup>11–13)</sup>.

Die massenspektrometrische Fragmentierung der Reaktionsprodukte **8** und **9** beginnt erwartungsgemäß mit dem sukzessiven Verlust der CO-Liganden. Anschließend erfolgt beim Inden-Komplex **8** bevorzugt die Abspaltung des Chroms, während bei der Indan-Verbindung **9** der Verlust des Metalls gegenüber dem Abbau an der Methoxyfunktion in den Hintergrund tritt.

<sup>5)</sup> M. Barbieux, N. Defay, J. Pecher und R. H. Martin, Bull. Soc. Chim. Belg. **73**, 716 (1964).

<sup>6)</sup> R. R. Fraser, Can. J. Chem. **38**, 549 (1960).

<sup>7)</sup> Ergänzt am 7. Dezember 1977.

<sup>8)</sup> J. A. Elvidge und R. G. Foster, J. Chem. Soc. **1963**, 590.

<sup>9)</sup> R. F. C. Brown und M. Butcher, Aust. J. Chem. **22**, 1457 (1969).

<sup>10)</sup> P. H. Lacy und D. C. C. Smith, J. Chem. Soc. C **1971**, 41.

<sup>11)</sup> G. Combaut und L. Giral, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 3715.

<sup>12)</sup> M. Hiscock und C. B. Porter, J. Chem. Soc. B **1971**, 1631.

<sup>13)</sup> G. Agahigian, H. Plant und G. D. Vickers, Anal. Chem. **39**, 1583 (1967).

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für die Unterstützung mit Institutsmitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Förderung dieser Arbeit sehr verbunden.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub>-Schutz ausgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und, wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, Fa. Merck), mit N<sub>2</sub> gesättigt. Die analytischen Daten der neuen Verbindungen sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Analytische Daten, Ausbeuten und Isomerenverhältnisse von **5b**–**7b**, **8** und **9**

	Schmp. (°C)	Ausb. (%), bez. auf <b>1</b> , <b>2</b> bzw. <b>7a</b>	<i>E</i> : <i>Z</i> - Isomeren- verhältnis	Summenformel Molmasse	C	Analyse, H N Cr		
<b>5b</b> <sup>a)</sup>	65.5	3	19:1	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> CrNO <sub>6</sub> Ber. 361.3 Gef. 361 <sup>d)</sup>	Ber. 49.86 Gef. 50.05	5.30 5.28	3.88 3.93	14.39 13.82
<b>6b</b> <sup>b)</sup>	50 (Zers.)	2	45:1	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> CrNO <sub>6</sub> Ber. 395.3 Gef. 395 <sup>d)</sup>		e)		
<b>7b</b> <sup>c)</sup>	75 (Zers.)	4	14.5:1	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> CrNO <sub>6</sub> Ber. 423.4 Gef. 423 <sup>d)</sup>	Ber. 56.74 Gef. 56.83	5.00 5.09	3.31 3.34	12.28 12.23
<b>8</b>	120	24		C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> CrO <sub>4</sub> Ber. 280.2 Gef. 280 <sup>d)</sup>	Ber. 55.71 Gef. 55.68	2.86 3.03		18.57 17.95
<b>9</b>	71.5	20		C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> CrO <sub>5</sub> Ber. 312.3 Gef. 312 <sup>d)</sup>	Ber. 53.85 Gef. 54.33	3.88 4.21		16.66 16.66

<sup>a)</sup> Name: Pentacarbonyl[(diethylamino)(2-methoxy-1-methyl-1-propenyl)carben]chrom(0).

<sup>b)</sup> Name: Pentacarbonyl[(dimethylamino)(β-methoxy-α-methylstyryl)carben]chrom(0).

<sup>c)</sup> Name: Pentacarbonyl[(diethylamino)(β-methoxy-α-methylstyryl)carben]chrom(0).

<sup>d)</sup> Massenspektrometr.

<sup>e)</sup> Analytische Charakterisierung durch geringe Ausbeute verhindert.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 5–7:* Zu einer Lösung von 8 mmol des Methoxycarben-Komplexes **1** bzw. **2** in 20 ml Hexan tropft man unter Rühren bei Raumtemp. jeweils die äquimolare Menge des Inamins **3** bzw. **4**. Nach etwa 1 h zieht man das Lösungsmittel i. Hochvak. ab, löst den Rückstand in 5 ml Pentan und chromatographiert an Kieselgel mit Methylenchlorid/Pentan (1:1). Aus der hellgelb gefärbten ersten Fraktion erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels und Anreiben mit Pentan das *Z*-Isomere in hellgelben Kristallen. Die folgende intensiv gelbe Hauptzone liefert das *E*-Isomere.

*Tricarbonyl(2-methyl-1-indenon)chrom(8) und Tricarbonyl(trans-3-methoxy-2-methyl-1-indanon)chrom(9)*<sup>7)</sup>: 1.27 g (3 mmol) Pentacarbonyl[(diethylamino)-*E*-(β-methoxy-α-methylstyryl)carben]chrom (**7a**) werden in 20 ml Decan unter Rühren 3 h auf 125°C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in 2 ml Methylenchlorid auf und chromatographiert bei –18°C an Kieselgel. Mit Methylenchlorid/Pentan (1:1) eluiert man eine violette Zone, die nach Abziehen des Lösungsmittels und Anreiben mit Methylenchlorid/Pentan violette Kristalle von **8** ergibt. Anschließende Elution der Säule mit Methylenchlorid/Pentan (5:1) liefert orangebraune Kristalle von **9**.

**8:** IR (n-Hexan):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1984 s, 1931 s, 1921 s; (KBr)  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1695  $\text{cm}^{-1}$  m. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton, int. TMS):  $\delta = 6.10$  (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.58 (m, 1H, 3-H), 1.91 (d, 3H,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.80$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

**9:** IR (n-Hexan):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1993 s, 1937 s, 1927 s; (KBr)  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1729 m,  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  1105  $\text{cm}^{-1}$  w. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton, int. TMS):  $\delta = 6.00$  (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3.74 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.77 (d, 1H,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.50$  Hz, 3-H), 2.62 (dq, 1H,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.50$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.50$  Hz, 2-H), 1.40 (d, 3H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.50$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

*Thermolyse von 9:* Eine Lösung von 0.1 mmol **9** in 3 ml n-Octan wird 14 h unter Rückfluß gehalten, bis kein Indan-Komplex mehr vorhanden ist. Zu keinem Zeitpunkt kann währenddessen das Inden-Derivat **8** IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

[364/77]