

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

## Konkurrierende Olefinspaltung und Cyclopropanierung von Enaminen bei der Umsetzung mit Carben-Komplexen

Karl Heinz Dötz\* und Ingrid Pruskil

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

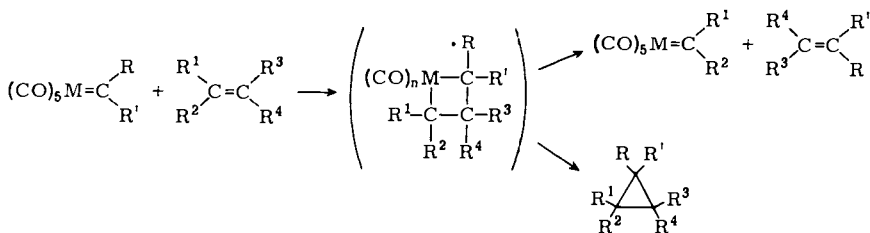
Eingegangen am 29. Dezember 1980

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

#### Competing Olefin Scission and Cyclopropanation of Enamines in the Reaction with Carbene Complexes

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarbene)chromium (1) reacts with 1-phenyl-1-piperidinoethene (2) to give both 1-methoxy-1,2-diphenyl-2-piperidinocyclopropane (3) and pentacarbonyl(phenylpiperidinocarben)chromium (4). The reaction of 1 with 1-pyrrolidino-1-cyclopentene (5) leads to insertion of the alkene into the metal carbene bond with formation of 6.

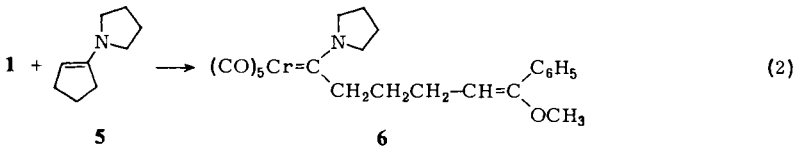
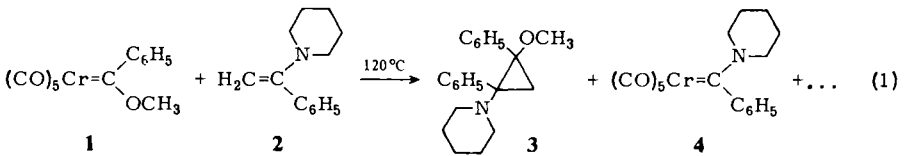
Bei der Reaktion von Olefinen mit Carben-Komplexen – einer Modellreaktion für die Olefin-Metathese – werden als Zwischenstufen Metallacylobutane angenommen<sup>2,3)</sup>, deren Zerfall die Bildung von Metathese-Produkten ebenso wie von Cyclopropan-Derivaten verständlich macht.



So entstehen bei der Umsetzung von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom (1) mit Vinylethern unter CO-Druck Dialkoxyphenylcyclopropane, während in Abwesenheit von Kohlenmonoxid ausschließlich  $\alpha$ -Methoxystyrol isoliert wird<sup>4)</sup>. Wir dehnten diese Untersuchungen nun auch auf Enamine aus, über deren Reaktionsverhalten gegenüber Carben-Komplexen bisher wenig bekannt ist<sup>5-7)</sup>.

Bei der Reaktion des Carben-Komplexes 1 mit 1-Phenyl-1-piperidinoethen (2) lassen sich Cyclopropanierung und Olefinspaltung nebeneinander beobachten: Man erhält außer 1-Methoxy-1,2-diphenyl-2-piperidinocyclopropan (3) auch Pentacarbonyl(phenylpiperidinocarben)chrom (4). Dessen komplementäres Teilchen,  $\alpha$ -Methoxystyrol, konnte unter den Reaktionsbedingungen nicht isoliert werden, wurde aber bereits früher bei der Umsetzung von 1 mit 1-Vinyl-2-pyrrolidon

identifiziert<sup>5)</sup>. Beide Reaktionsprodukte sind gut mit einem intermediären Chromacyclobutan vereinbar, dessen Ringspaltung zum Aminocarbon-Komplex mit der reduktiven Eliminierung zum Cyclopropan konkurriert (Gl. 1).



Unter milden Reaktionsbedingungen läßt sich die Cyclopropanbildung unterdrücken. 1-Pyrrolidino-1-cyclopenten (**5**) reagiert mit **1** zu Pentacarbonyl[(5-methoxy-5-phenyl-4-pentenyl)pyrrolidinocarbon]chrom (**6**). Diese Reaktion kann als formale Einschlebung des Cycloolefins in die Metall-Carbon-Bindung unter C=C-Spaltung angesehen werden und mag als Modellreaktion für den Wachstumsschritt bei der metathetischen Bildung von Cyclopentenameren gelten (Gl. 2). Eine vergleichbare Einschlebung cyclischer Enolether wurde bereits an Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram beobachtet<sup>8,9)</sup>.

Die spektroskopischen Daten der neu dargestellten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. IR<sup>a)</sup>- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>b)</sup> von **3**, **4** und **6**

	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{NCH}_2$	$=\text{CH}$	$\text{OCH}_3$	$[\text{CH}_2]_n$	$\text{CH}_2$
<b>3</b>		7.42 (m, 10)	2.18 (m, 4)		3.03 (s, 3)	1.05 (m, 6, br)	1.78 <sup>c)</sup> (d, 1) 1.27 <sup>c)</sup> (d, 1)
<b>4</b>	2058 m 1976 w 1931 vs 1908 s	7.50 (m, 3) 6.93 (m, 2)	4.63 (m, 2) 3.60 (m, 2)			1.70 (m, 6, br)	
<b>6</b>	2061 m 1970 w 1927 vs	7.13 (m, 5)	4.67 (m, 2) 3.83 (m, 2)	d)	3.23 (s, 3)	2.73 (m, 2) 2.08 (m, 4) 1.63 (m, 4)	

a) In  $\text{cm}^{-1}$ , Hexan. – b)  $\delta$ -Werte, int. TMS,  $[\text{D}_6]$ Aceton (**3**, **4**) bzw.  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid (**6**). – c)  $^2J_{\text{H,H}} = 9.0 \text{ Hz}$ . – d) Von Solvenssignal überlagert; in  $[\text{D}_6]$ Aceton; 4.90 (m, 1).

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub>-Schutz mit getrockneten, N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln ausgeführt.

*1-Methoxy-1,2-diphenyl-2-piperidinocyclopropan (3) und Pentacarbonyl(phenylpiperidinocarben)chrom (4)*: Eine Lösung von 2.17 g (7.0 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom (1) und 1.81 g (7.0 mmol) 1-Phenyl-1-piperidinoethen (2) in 15 ml Hexan wird unter Rühren in einem Autoklaven 3 h auf 120°C erwärmt. Danach filtriert man über Filterflocken, engt das Filtrat ein und chromatographiert an Kieselgel. Mit Methylchlorid/Pentan (1 : 1) eluiert man zunächst den Carben-Komplex 4, der nach Umkristallisieren aus Methylchlorid/Pentan (1 : 100) in gelben Nadeln anfällt, Schmp. 86–87°C, Ausb. 0.15 g (6%, bez. auf 1). Anschließend wird mit Methylchlorid/Pentan (2 : 1) das Cyclopropan 3 eluiert, das man aus Aceton/Pentan umkristallisiert, Schmp. 131–132°C, Ausb. 0.34 g (16%, bez. auf 1).

- 3: C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>NO (307.4) Ber. C 82.04 H 8.19 N 4.55  
 Gef. C 81.27 H 8.21 N 4.57 Molmasse 307 (MS)
- 4: C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>CrNO<sub>5</sub> (365.3) Ber. C 55.89 H 4.14 Cr 14.23 N 3.84 Molmasse 365 (MS)  
 Gef. C 55.58 H 4.12 Cr 13.97 N 3.83

*Pentacarbonyl[(5-methoxy-5-phenyl-4-pentenyl)pyrrolidinocarben]chrom (6)*: Eine Lösung von 0.66 g (2.1 mmol) 1 und 0.32 g (2.3 mmol) 1-Pyrrolidino-1-cyclopenten (5) in 10 ml Pentan wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Schmp. 77°C (Zers.), Ausb. 0.12 g (13%, bez. auf 1). – MS: *m/e* = 393 [M – 2CO]<sup>+</sup>, 257 [M – Cr(CO)<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.

- C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>CrNO<sub>6</sub> (449.4) Ber. C 58.79 H 5.16 N 3.12 Cr 11.57  
 Gef. C 58.74 H 5.83 N 3.27 Cr 11.43

- <sup>1)</sup> XX. Mitteil.: K. H. Dötz, Chem. Ber. **113**, 3597 (1980).  
<sup>2)</sup> K. H. Dötz und E. O. Fischer, Chem. Ber. **105**, 1356 (1972).  
<sup>3)</sup> C. P. Casey und T. J. Burkhardt, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7808 (1974).  
<sup>4)</sup> E. O. Fischer und K. H. Dötz, Chem. Ber. **105**, 3966 (1972).  
<sup>5)</sup> E. O. Fischer und B. Dorrer, Chem. Ber. **107**, 1156 (1974).  
<sup>6)</sup> B. Dorrer und E. O. Fischer, Chem. Ber. **107**, 2683 (1974).  
<sup>7)</sup> B. Dorrer, E. O. Fischer und W. Kalbfus, J. Organomet. Chem. **81**, C 20 (1974).  
<sup>8)</sup> J. Levisalles, H. Rudler und D. Villemin, J. Organomet. Chem. **146**, 259 (1978).  
<sup>9)</sup> J. Levisalles, H. Rudler, D. Villemin, J. Daran, Y. Jeannin und L. Martin, J. Organomet. Chem. **155**, C 1 (1978).

[416/80]