

**Preliminary communication**

---

**REAKTIONEN VON KOMPLEXLIGANDEN**

**XXVII \*. CYCLOADDITION VON CARBONYL-CARBEN-KOMPLEXEN  
MIT ALKINEN: CYCLOBUTENON-BILDUNG  
VERSUS CARBENANELLIERUNG**

KARL HEINZ DÖTZ \* und WERNER STURM

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,  
D-8046 Garching (Deutschland)

(Eingegangen den 9. Mai 1986)

**Summary**

Upon reaction with tolan pentacarbonyl[1,3-difluorophenyl(methoxy)carbene]-chromium undergoes a [2 + 1 + 1]cycloaddition to give the cyclobutenone skeleton while the 2,6-dimethyl(phenyl)carbene analogue leads to the carbene annulation product.

---

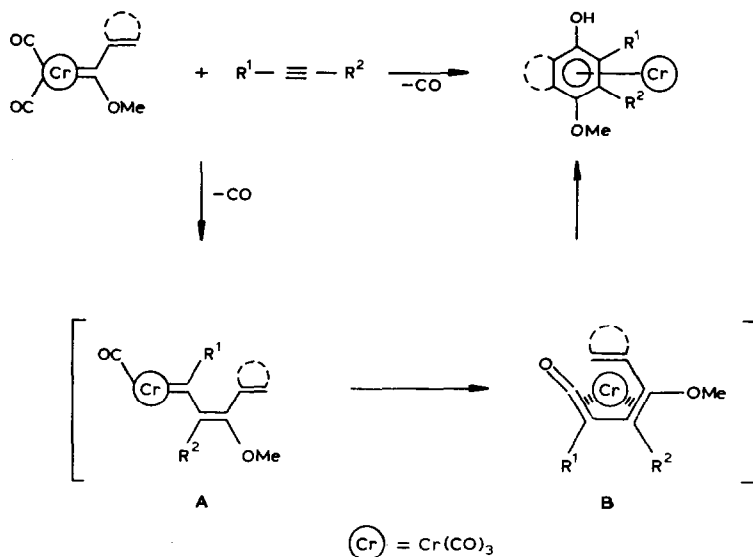
Die metall-induzierte Verknüpfung von Alkinen, Carbenen und Kohlenmonoxid eröffnete einen variablen Zugang zu funktionalisierten Carbocyclen und hat sich auch bereits in der Naturstoffsynthese bewährt [2]. Dazu wird meist eine stufenweise Anellierung ungesättigter, d.h. aromatischer oder olefinischer, Carbenliganden zum Hydrochinon-Gerüst ausgenützt (Schema 1).

Daneben wurden vereinzelt auch noch andere Verknüpfungsmuster beobachtet, die beispielsweise zu Furanen [3-5] oder Cyclobutenonen [6] führen und denen im Hinblick auf die Aufklärung von Reaktionsmechanismen Bedeutung zukommt. In diesem Zusammenhang haben wir nun untersucht, inwieweit eine Anellierung von Arylcarben-Liganden durch eine *ortho*-Disubstitution beeinflusst wird.

Pentacarbonyl[2,6-dimethylphenyl(methoxy)carben]chrom (I) reagiert beim Erwärmen mit Tolan zum Inden-Gerüst, dessen Tricarbonylchrom-Komplex II durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde [7]. Überraschenderweise wird hierbei, und zwar unter einer 1,5-Methylwanderung, allerdings ohne Einbau eines CO-Liganden, der Arylcarben-Substituent anelliert. Offenbar erfolgt der direkte

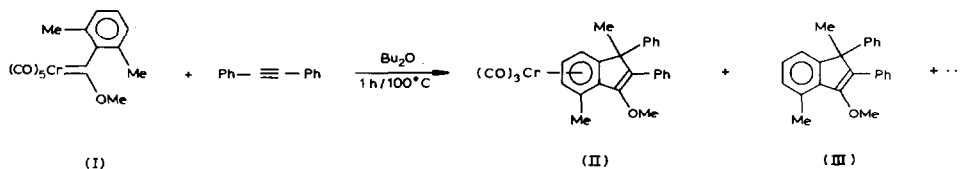
---

\* XXVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

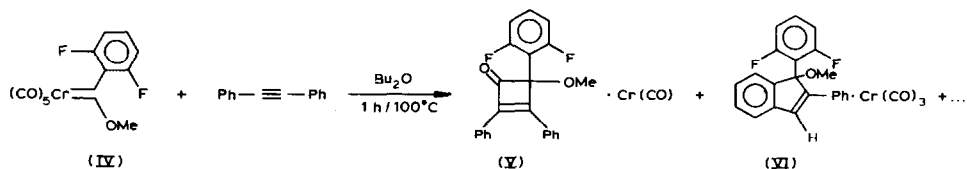


SCHEMA 1

Ringschluss der Zwischenstufe A zum Inden schneller als die Carben-/CO-Kopplung unter Bildung der Vinylketen-Spezies B.



Die Carbenanellierung wird durch fester gebundene *ortho*-Arylsubstituenten blockiert. So geht der entsprechende 1,3-Difluorphenylcarben-Komplex IV unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit Tolan eine Verknüpfung von Alkin-, Carben- und Kohlenmonoxid-Komponente zum Cyclobutenon V ein. In diesem Fall wird die Anellierung des Fluoraromaten zugunsten einer Carben-/CO-Kopplung verhindert. Die Vinylketen-Stufe liefert als Hauptprodukt über einen 1,4-Ringschluss das [2 + 1 + 1]Cycloaddukt, das über einen der beiden Phenylringe an das  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment koordiniert ist. Daneben lässt sich in geringer Menge noch eine weitere Verbindung isolieren, für die aufgrund spektroskopischer Daten die Struktur eines Inden-Komplexes VI vorgeschlagen wird und dessen Bildung – ausgehend von der Zwischenstufe A – auf die Anellierung eines der beiden aus dem Alkin stammenden Phenylringe zurückgeführt werden könnte.



*Experimenteller Teil*

Alle Arbeiten wurden, soweit Metall-Komplexe vorlagen, unter Schutzgas mit getrockneten, N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln ausgeführt. Zur Darstellung der Verbindungen I–III wird auf Ref. 7 verwiesen.

*Pentacarbonyl[1,3-difluorphenyl(methoxy)carben]chrom.* Eine Lösung von 3.47 g (30.4 mmol) 1,3-Difluorbenzol in 30 ml THF/Hexan (2/1) wird bei –70°C mit der äquimolaren Menge einer Lösung von Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 1 h tropft man diese Mischung (–70°C) zu einer Suspension (0°C) von 6.7 g (30.4 mmol) Hexacarbonylchrom in 400 ml Ether. Man rührt noch 1 h bei Raumtemperatur, zieht anschliessend das Lösungsmittel ab und alkyliert in einem Zweiphasensystem (Wasser/Pentan 1/1) mit Trimethyloxoniumtetrafluorborat. Die chromatographische Reinigung an Kieselgel mit Methylenchlorid/Pentan (1/4) liefert rote Kristalle. Ausb. 3.04 g (29% bez. auf Cr(CO)<sub>6</sub>). (Gef.: C, 44.71; H, 1.85; Cr, 14.85; Mol.-Masse massenspektrometrisch 348. CrC<sub>13</sub>H<sub>6</sub>F<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ber.: C, 44.85; H, 1.74; Cr, 14.93%; Mol.-Masse 348.2). IR (Hexan): 2072, 2000, 1977, 1957 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): 6.27–6.58 (m,3) C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>; 3.42 (s,3) OCH<sub>3</sub>.

*Tricarbonyl[4-(1,3-difluorphenyl)-4-methoxy-1,2-diphenyl-1-cyclobuten-3-on]chrom.* Eine Lösung von 1.1 g (3.2 mmol) Pentacarbonyl[1,3-difluorphenyl(methoxy)carben]chrom und 0.86 g (3.84 mmol) Tolan in 15 ml Di-n-butylether wird 1 h auf 100°C erwärmt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels chromatographiert man bei –25°C den Rückstand mit Methylenchlorid/Pentan (1/1) an Kieselgel. Die dunkelrote Hauptzone liefert ein Gemisch der Verbindungen V und VI, aus dem durch langsame Kristallisation aus Ether/Pentan (10/1) orangefarbene Kristalle von V erhalten werden. Ausb. 0.48 g (30% bez. auf IV). (Gef.: C, 62.46; H, 4.45; Mol.-Masse massenspektrometrisch 498. CrC<sub>26</sub>H<sub>16</sub>F<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ber.: C, 62.66; H, 3.23%; Mol.-Masse 498.4). IR (KBr): 1970, 1910, 1890, 1760, 1620 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): 7.63 (m,3) C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>; 6.45–7.07 (m,5) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 5.72 (m,2), 4.25 (m,3)  $\pi$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 3.65 (s,3) OCH<sub>3</sub>.

Aus der eingeeingten und mit Toluol aufgenommenen Mutterlauge lassen sich in der Kälte gelbe Kristalle von VI gewinnen. IR (CS<sub>2</sub>): 1961, 1893, 1877 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-*d*<sub>6</sub>): 7.07 (m,4) C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 6.57–7.00 (m,3) C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>; 5.90 (s,1) =CH 4.87–5.80 (m,5)  $\pi$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 3.40 (s,3) OCH<sub>3</sub>. <sup>13</sup>C-NMR (Aceton-*d*<sub>6</sub>): 233.50 CO; 167.9, 156.6, 144.2, 137.1, 130.7, 128.6, 112.7, 111.6, 104.7, 98.9, 96.4, 90.0 C<sub>sp2</sub>; 76.9 C<sub>1</sub>; 57.7 OCH<sub>3</sub>.

**Dank.** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeiten.

**Literatur**

- 1 K.H. Dötz, W. Kuhn, G. Müller, B. Huber und H.G. Alt, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 Neuere Übersichten: (a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587; (b) H.U. Reissig, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, 34 (1986) 22.
- 3 K.H. Dötz, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) 177.
- 4 K.H. Dötz, R. Dietz und D. Neugebauer, *Chem. Ber.*, 122 (1979) 1486.
- 5 W.D. Wulff, S.R. Gilbertson und J. Springer, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 520.
- 6 K.H. Dötz und R. Dietz, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) C55.
- 7 K.H. Dötz, R. Dietz, C. Kappenstein, D. Neugebauer und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3682.