

**Preliminary communication****Diazadiene als Steuerliganden in der homogenen Katalyse****XIX \*. Palladium-katalysierte 2:2-Cyclisierung eines Alkins mit Allenen zu Naphthalin-2,3,6,7-tetracarbonsäurederivaten****Christina Munz, Constantin Stephan und Heindirk tom Dieck \****Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 9. Juli 1990)

**Abstract**

The diazadiene palladium(0) fragment catalyzes the cycloaddition of two moles of methoxyallene **II** (R = Me) and two moles of dimethyl acetylenedicarboxylate **III** to form a tetrahydronaphthalene derivative **IV** under very mild reaction conditions. At somewhat higher temperatures a naphthalene derivative **V** is obtained after palladium-induced loss of two moles of methanol. The use of allenic ethers **II** with better leaving groups does not result in improved yields of **V**. Stable palladacyclopentenes **VI** can be isolated from the reaction mixtures which are not intermediates in the catalytic reaction. With phenoxyallene no naphthalene but a cotrimerisation product **VII** is formed.

Über die Eignung des Diazadien-stabilisierten Palladacyclopentadiens **I** als Präkatalysator in der Cocyclootrimerisierung verschiedener Alkine zu hochsubstituierten Benzolderivaten und einem Cyclooctatetraenderivat wurde bereits berichtet [1,2]. Durch Ablösereaktion eines Alkins wird aus **I** formal ein Diazadien-Palladium(0)-Fragment freigesetzt, das Acetylendicarbonsäureester nicht nur mit anderen Alkinen, sondern auch mit zahlreichen olefinischen Systemen in katalytischer Reaktion cooligomerisiert [3,4]. Besonders reaktive olefinische Cosubstrate stellen Allenylether **II** dar, die durch prototrope Propargylumlagerung aus den isomeren Propargylethern erhalten werden können [5,6].

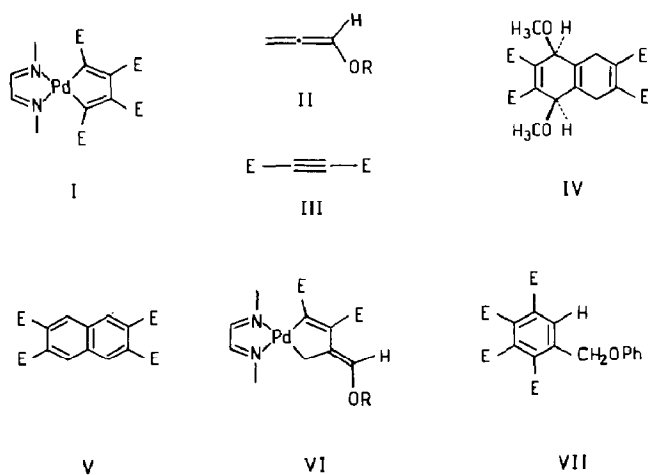
Eine bemerkenswerte katalytische 2:2-Cyclisierung zwischen Methoxyallen **II** (R = Me) und Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADDM) **III** führt unter sehr milden Reaktionsbedingungen zum Tetrahydronaphthalinderivat **IV**; führt man die

\* XVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Umsetzung bei leicht erhöhter Temperatur durch, werden im Reaktionsverlauf zwei Mol Methanol abgespalten, und man erhält das Naphthalinderivat V. Diese Alkohol-Eliminierung kann nur durch die Gegenwart des Palladium-Katalysators verursacht werden, da IV beim bloßen Erwärmen in Lösung — wie erwartet — nicht zu V reagiert. Bei Verwendung von Allenylethern II mit größeren, leichter polarisierbaren Abgangsgruppen ( $R = \text{Ph}, \text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) verbessert sich die Ausbeute an V nicht, sie wird sogar drastisch verringert: mit (1-Ethoxyethoxy)-allen beträgt sie nur 8%, und mit Phenoxyallen entsteht V überhaupt nicht. Entsprechende Tetrahydronaphthalinderivate IV werden mit diesen beiden Allenen auch nicht erhalten.

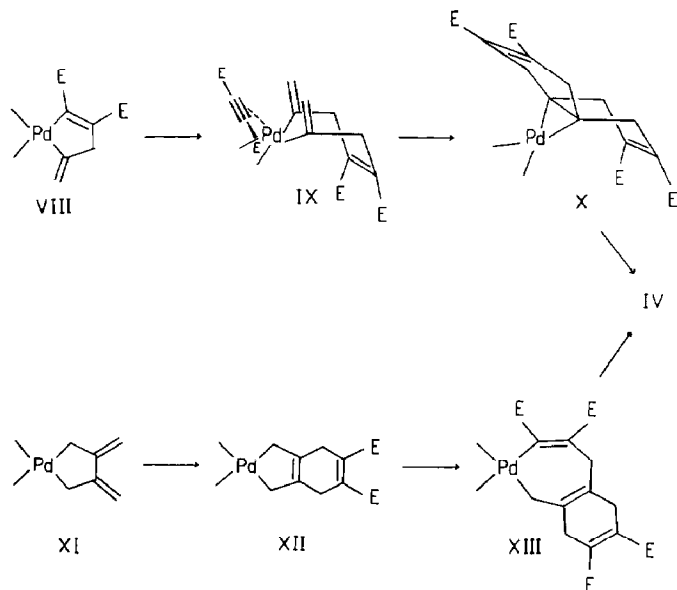
Bevor das Katalyseprodukt dünnschichtchromatographisch nachweisbar ist, können aus den Reaktionsansätzen über säulenchromatographische Trennung die intensiv schwarzblau gefärbten und erstaunlich luftstabilen Palladacyclopentene VI in Ausbeuten von über 60% (bezogen auf I) isoliert werden, deren Struktur röntgenographisch und NMR-spektroskopisch ermittelt wurde [7]. Wie unschwer zu erkennen ist, kann es sich aufgrund der zum Palladium  $\beta$ -ständigen *exo*-Methylengruppe nicht um eine zu den Produkten IV bzw. V führende Zwischenstufe im Katalysezyklus handeln. Dafür kann aus der katalytischen Reaktion mit Phenoxyallen das Ablöseprodukt VII dieses Palladacyclus aus zwei Mol ADDM und einem Mol Allen über säulenchromatographische Aufarbeitung isoliert werden. Das zunächst entstehende, eine Methylengruppe tragende Cyclohexadien isomerisiert unter 1,3-H-Verschiebung zum energetisch günstigeren Benzolderivat VII. Eine entsprechende Reaktion mit 1,1-dialkylsubstituierten Allenen am Palladium ist bekannt [3].

Die unkatalysierte 2:2-Cyclisierung von Allen mit stark elektronenziehend substituierten Olefinen (wie Maleinsäureanhydrid und Naphthochinon) zu Octahydronaphthalinderivaten bei Temperaturen zwischen  $150^\circ\text{C}$  und  $250^\circ\text{C}$  ist seit



$E = \text{COOCH}_3$

$R = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_3$



den fünfziger Jahren bekannt [8,9]. Dabei findet zuerst die Dimerisierung des Allens statt mit anschließender zweimaliger Cycloaddition des Dienophils im Sinne einer Diels–Alder-Reaktion.

Das Auftreten der Komplexe VI zeigt zunächst, daß nur ein kleiner Teil des Palladiums im Katalysezyklus involviert ist. Ob VI für die Bildung eines bisher nicht aufgeklärten höheren Oligomers (bis zu 60% Gesamtausbeute eines gelben Öls) aus ADDM und Allen verantwortlich ist, bleibt in weiteren Untersuchungen zu klären.

Sowohl das Regioisomer VIII, welches bisher nicht nachgewiesen wurde, als auch ein Palladacyclus vom Typ XI könnten Zwischenprodukte der Katalyse sein. VIII würde bei nochmaliger Insertion des Allens IX, mit dem Alkin X und hieraus dann IV ergeben. Verbindungen von Typ XI sind mit verschiedenen Liganden und Metallen bekannt [10], mit Diazadienen auch für Platin, und könnten sowohl in einer Diels–Alder-Reaktion über XII und XIII zu IV reagieren als auch zunächst mit einer Insertions- oder Metallo-En-Reaktion [11].

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff ausgeführt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an Luft mit Lösungsmitteln handelsüblicher Qualität. IR-Spektren (KBr): Pye Unicam SP1100; NMR-Spektren: Bruker WP80 SYFT und Bruker AM360; Massenspektren: Varian CH7. Der Präkatalysator I wurde nach bekannter Literaturvorschrift präpariert [1], ebenso die Allenylether [5,6]. Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADDM) wurde käuflich erworben.

*2,3,6,7-Tetra(carbomethoxy)-1,4-bis(methoxy)-1,4,5,8-tetrahydronaphthalin (IV)*. Zu einer Lösung von 0.1 mmol I und 0.6 ml (5 mmol) ADDM in 20 ml Ether werden über einen Zeitraum von 5 Stunden 350 mg (5 mmol) Methoxyallen bei einer Temperatur zwischen 0°C und 5°C getropft. Die Lösung wird blau, was die

Entstehung des Komplexes VI anzeigt. Es wird 12 Stunden bei 5–10 °C und weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 mit Ether als Laufmittel getrennt. Als erste Fraktion erhält man VI, als zweite Fraktion IV, das aus Ether/Hexan umkristallisiert wird. Ausbeute: 28%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 5.01 (m, CH, 2H, <sup>4</sup>J = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J' = 5.4 Hz); 3.88, 3.84 (2s, COOCH<sub>3</sub>, je 6H); 3.15 (m, CH<sub>2</sub>, 4H, <sup>2</sup>J = 13.5 Hz); 3.11 (s, OCH<sub>3</sub>, 6H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 168.6, 167.4 (4 C=O); 135.2 (2 C<sub>q</sub>); 134.3, 128.5 (4 C<sub>q</sub>-E); 73.7 (2 CH); 53.2 (4 OCH<sub>3</sub>); 52.9 (2 OCH<sub>3</sub>); 29.2 (2 CH<sub>2</sub>). IR: ν = 1720 (C=O); 1680 (C=C); 1280 (C–O) cm<sup>-1</sup>. MS (70 eV): m/z (%) = 360 (M<sup>+</sup> – 2CH<sub>3</sub>OH; 39); 329 (–OCH<sub>3</sub>; 93); 212 (14); 149 (20); 123 (23); 111 (36); 83 (55); 69 (74); 57 (94); 43 (100).

*2,3,6,7-Tetra(carbomethoxy)-naphthalin (V)*. 0.1 mmol I, 0.6 ml (5 mmol) ADDM und 5 mmol Methoxyallen bzw. (1-Ethoxyethoxy)-allen werden in 20 ml Toluol bei 40 °C gerührt. Die Lösung wird zunächst grün, und VI ist dünnschichtchromatographisch nachweisbar. Nach 2 Tagen ist kein Edukt mehr nachweisbar, und I und VI sind zersetzt. Säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel 60 mit Ether trennt V von Zersetzungsprodukten und einem nicht identifizierten gelben Öl ab. V wird aus Ether/Hexan umkristallisiert. Ausbeute mit Methoxyallen: 33%; Ausbeute mit (1-Ethoxyethoxy)-allen: 8%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 8.32 (s, CH, 4H); 3.97 (s, COOCH<sub>3</sub>, 12H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 167.3 (4 C=O); 133.7 (2 C<sub>q</sub>); 131.1 (4 C<sub>q</sub>-E); 130.5 (4 CH); 52.9 (4 OCH<sub>3</sub>). IR: ν = 1720 (C=O); 1275 (C–O) cm<sup>-1</sup>. Anal.: gef. C, 60.04; H, 4.47. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> (360.10) ber. C, 60.01; H, 4.44%.

*Beispiel einer Synthese eines Palladacyclopentens (VI): 2,3-Bis(carbomethoxy)-4-phenoxy-methylen-spiro-glyoxalbis(2,6-diisopropylphenylimin)palladacyclopent-2-en*. 320 mg (0.4 mmol) I (Ligand = Glyoxalbis(*o,o'*-diisopropylphenylimin)), 0.3 ml (2.5 mmol) ADDM und 0.25 ml (2.5 mmol) Phenoxyallen werden in 20 ml Toluol 12 Stunden gerührt. Die Lösung wird grün, und es können der Komplex VI und ein nicht aufgeklärtes gelbes Katalyseprodukt (gelbes Öl) dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden. Säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel 60 mit Ether als Laufmittel liefert den intensiv gefärbten Komplex VI. Violett-schwarze Nadeln aus Ether/Hexan. Ausbeute: 190 mg (63%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 8.21, 8.14 (2s, H<sub>glyox</sub>, 2H); 7.27, 6.90 (2m, H<sub>arom</sub>, 11H); 7.08 (d, C=C(H)OPh, 1H, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz); 3.56 (s, COOCH<sub>3</sub>, 3H); 3.20, 3.18 (2 sept, CH<sub>isoprop</sub>, 4H, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz); 2.79 (s, COOCH<sub>3</sub>, 3H); 2.75 (d, CH<sub>2</sub>, 2H); 1.45, 1.29, 1.13, 1.09 (4d, CH<sub>3isoprop</sub>, 24H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 173.2, 163.3 (2C=O); 166.8 (C<sub>q, Ring</sub>); 161.9, 161.3 (2CH<sub>glyox</sub>); 158.0 (C<sub>q, Ring</sub>); 154.8 (C<sub>q, Ph</sub>); 145.9, 144.5 (2N=C<sub>arom</sub>); 139.1, 138.8 (C<sub>ortho</sub>); 136.6 (C(H)OPh); 134.7 (C<sub>q, Ring</sub>); 129.2 (C<sub>meta, Ph</sub>); 127.7, 127.2 (C<sub>para</sub>); 123.5 (C<sub>meta</sub>); 121.5 (C<sub>para, Ph</sub>); 116.1 (C<sub>ortho, Ph</sub>); 51.0, 50.4 (OCH<sub>3</sub>); 28.5, 28.4 (CH<sub>isoprop</sub>); 27.3 (CH<sub>2</sub>); 25.1, 24.7, 22.5, 22.2 (CH<sub>3isoprop</sub>). IR: ν = 3010, 2980 (C–H); 1680 (C=O); 1600 (C=C); 1230, 1200 (C–O) cm<sup>-1</sup>. UV/Vis: λ<sub>max</sub> = 469 nm (ε = 2100 cm<sup>2</sup>/mmol) (Aceton); λ<sub>max</sub> = 571 nm (ε = 600 cm<sup>2</sup>/mmol) (Ether). Anal.: gef. C, 64.61; H, 6.86; N, 3.70. C<sub>41</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Pd (757.25) ber. C, 65.03; H, 6.66 N, 3.70%.

*1,2,3,4-Tetra(carbomethoxy)-5-phenoxy-methyl-benzol (VII)*. 0.1 mmol I, 0.6 ml (5 mmol) ADDM und 660 mg (5 mmol) Phenoxyallen werden in 20 ml Toluol bei 40 °C gerührt. Es entsteht zunächst VI. Nach zwei Tagen ist alles ADDM verbraucht und der Komplex zersetzt. Säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel 60 mit Ether liefert VII, das aus Ether/Hexan kristallisiert wird. Ausbeute: 22%.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.29 (s, CH, 1H); 7.05–6.79 (m,  $\text{H}_{\text{arom}}$ , 5H); 5.19 (s,  $\text{CH}_2$ , 2H); 3.93, 3.91, 3.87, 3.85 (4s, 4  $\text{COOCH}_3$ , 12H). IR:  $\nu = 1740$  (C=O); 1250 (C–O)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Dank.** Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

## Literatur

- 1 H. tom Dieck, C. Munz und C. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 384 (1990) 243.
- 2 H. tom Dieck, C. Munz und C. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 326 (1987) C1.
- 3 C. Munz, Dissertation, Univ. Hamburg, 1989.
- 4 C. Stephan, Diplomarbeit, Univ. Hamburg, 1989.
- 5 S. Hoff, L. Brandsma und J.F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 87 (1968) 916.
- 6 G. Pourcelot und P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 33 (1966) 3016.
- 7 G. Fendesak, C. Munz, C. Stephan und H. tom Dieck, *Publ. in Vorbereitung*.
- 8 K. Alder und O. Ackermann, *Chem. Ber.*, 87 (1954) 1567.
- 9 H.N. Cripps, J.K. Williams und W.H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2723.
- 10 P.W. Jolly, C. Krüger, R. Salz und J.C. Sekutowski, *J. Organomet. Chem.*, 165 (1979) C39; G.K. Barker, M. Green, J.A.K. Howard, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1839.
- 11 H. tom Dieck, G. Fendesak und C. Munz, *Polyhedron*, z. *Publ. eingereicht*, Juli 1990.