

Die palladiumkatalysierte Cocyclisierung von Allenen mit elektronenarmen Alkinen. Einige Untersuchungen zur Kupplung von Allenderivaten mit Acetylendicarbonsäuredimethylester an Palladium und Platin

Constantin Stephan, Christina Munz und Heindirk tom Dieck

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg (Germany)

(Eingegangen den 7. Juli 1993)

Abstract

A diazadiene-stabilized palladacyclopentadiene acts as a catalyst precursor in the 2:2-cocyclisation of allene with acetylenedicarboxylic acid esters or 3-hexyne-2,5-dione to form 2,3,6,7-tetrasubstituted 1,4,5,8-tetrahydronaphthalenes at 60°C in high yields. These products can be oxidized quantitatively with 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone (DDQ) to yield the 2,3,6,7-tetrasubstituted naphthalenes. Naphthalene-2,3,6,7-tetracarboxylic acid derivatives are interesting starting compounds for the preparation of thermally stable polyimides but difficult to obtain by conventional organic synthesis. Classic organic multi-step procedures give yields only between 16% and 40% whereas our catalytic approach enables the formation of the tetramethyl ester in 82% yield following a simple two-step procedure. Allenic ethers even enable a one-pot synthesis (with lower yields) via catalyst-induced elimination of alcohol from an initially formed bis(alkoxy)-tetrahydronaphthalene. 4-Methylidene-palladacyclopent-2-enes can be trapped in stoichiometric reactions with allene derivatives (but not allene itself) and dimethyl acetylenedicarboxylate. Coupling of two allene moieties on platinum affords bis(methylidene)-metallacyclopentanes that might serve as model compounds for active palladium intermediates of the catalytic reaction. An unexpected open chain compound is obtained by insertion of phenoxyallene into the platinacyclopentadiene $(RN=CH-CH=NR)PtCE=CE-CE=CE$ ($E = COOCH_3$), elimination and aromatization of the corresponding six-membered ring product.

Zusammenfassung

Ein diazadienstabilisiertes Palladacyclopentadien fungiert als Präkatalysator bei der 2:2-Cocyclisierung von Allen mit Acetylendicarbonsäureestern oder 3-Hexin-2,5-dion zu 2,3,6,7-tetrasubstituierten 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalinderivaten. Diese können mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzochinon (DDQ) quantitativ zu den 2,3,6,7-tetrasubstituierten Naphthalinen oxidiert werden. Derivate der Naphthalin-2,3,6,7-tetracarbonsäure stellen interessante Ausgangsverbindungen für die Synthese thermisch stabiler Polyimide dar, sind jedoch auf herkömmlichen Synthesewegen schwierig zu erhalten. Klassische organische Mehrstufenprozeduren geben nur Ausbeuten zwischen 16% und 40%, wohingegen unser katalytisches Verfahren den Erhalt des Tetramethylesters in 82% Ausbeute in einer einfachen Zweistufenreaktion ermöglicht. Mit Allenylethern ist sogar eine Eintopfreaktion (mit geringeren Ausbeuten) über Katalysator-induzierte Eliminierung von Alkohol von einem zunächst entstehenden Bis(alkoxy)-tetrahydronaphthalin möglich. In stöchiometrischen Umsetzungen mit Allenderivaten (aber nicht Allen selbst) und Acetylendicarbonsäuredimethylester können 4-Methyliden-palladacyclopent-2-ene abgefangen werden. Durch Kupplung von je zwei Alleneinheiten an Platin entstehen Bis(methyliden)-metallacyclopentane, die als Modellverbindungen für mögliche aktive Zwischenstufen der palladiumkatalysierten Reaktion gelten können. Ein unerwarteter, offenkettiger Komplex wird durch Insertion von Phenoxyallen in das Platinacyclopentadien $(RN=CH-CH=NR)PtCE=CE-CE=CE$ ($E = COOCH_3$), Eliminierung und Aromatisierung des entsprechenden Sechsringsprodukts erhalten.

Key words: Allenic ether; Carboxylic acid; Palladium; Platinum; Metallacycle

Correspondence to: Dr. C. Stephan.

0022-328X/94/\$7.00
SSDI 0022-328X(93)24064-C

© 1994 – Elsevier Sequoia. All rights reserved

1. Einleitung

Die C–C-bindungsknüpfende Cocyclisierung unterschiedlicher ungesättigter Bausteine an einem Übergangsmetallzentrum stellt im Hinblick auf die katalytische Synthese von Verbindungen, die auf herkömmlichem Wege schwer zugänglich sind, eine Herausforderung für den Organometallchemiker dar [1]. Die Stabilisierung und Untersuchung von Metallacyclen, denen in solchen Reaktionen eine Schlüsselrolle zukommt, ist dabei ein wichtiger Beitrag zum Verständnis bekannter und zur Auffindung neuer katalytischer Cocyclisierungen [2]. So kann, wie im folgenden Beispiel, die richtige Auswahl eines selektiv arbeitenden Katalysators sowie in ihrer Reaktivität aufeinander abgestimmter Substrate den einfachen Erhalt eines wichtigen Substanztyps ermöglichen, dessen Darstellung nach herkömmlichen Methoden viele Syntheseschritte erfordert und schlechte Ausbeuten liefert.

2. Ergebnisse und Diskussion

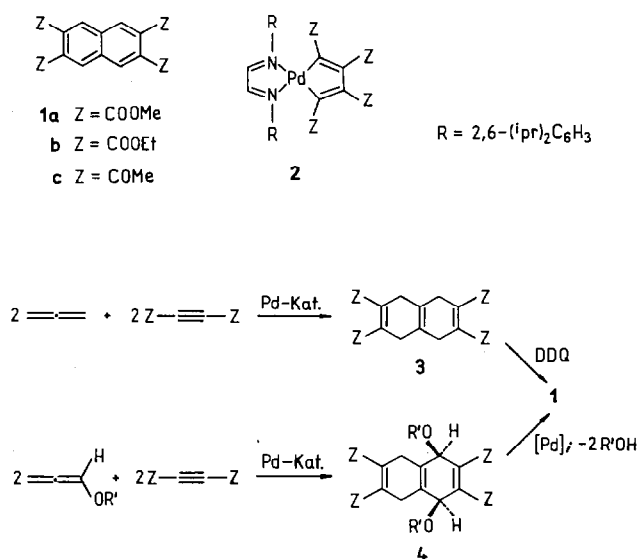
Naphthalin-2,3,6,7-tetracarbonsäurederivate **1** ($Z = \text{COOR}'$), insbesondere das Bisanhydrid, in das **1a** und **1b** leicht überführt werden können, stellen aufgrund ihrer hohen Schmelzpunkte und Temperaturstabilität interessante Ausgangssubstanzen für die Herstellung hochtemperaturstabiler Kunststoffe vom Polyimidtyp dar. Jedoch geben die bisher bekannten "klassischen", mehrstufigen organischen Synthesen dieses Substanztyps nur unbefriedigende Ausbeuten zwischen 16% und 40% [3]. Setzt man dagegen Allen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester bei 60°C in Gegenwart einer katalytischen Menge des Palladiumkomplexes **2** [4] um, so entsteht das 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalinderivat **3a** in über 80% Ausbeute [5]. Dieses läßt sich auf milde Art mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) quantitativ zu **1a** oxidieren. Geht man von Allen und Acetylendicarbonsäurediethylester bzw. 3-Hexin-2,5-dion aus, werden analog die Produkte **3b** bzw. **3c** und **1b** bzw. **1c** in 70% bzw. 20% Ausbeute gebildet.

Besonders reaktive Substrate stellen Allenylether dar, die leicht durch prototrope Propargylumlagerung aus den isomeren Propargylethern erhalten werden können [6]. Die entsprechende Umsetzung von Methoxyallen ($R' = \text{CH}_3$) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester führt bei 0–5°C zum Tetrahydronaphthalin **4**, von dem bei 40°C, sofern der Katalysator zugegen ist, zwei Mol Methanol abgespalten werden, was den direkten Erhalt von **1** in einer Eintopfreaktion ermöglicht, indem man die Katalyse von vornherein bei 40°C durchführt. Allerdings beträgt die Ausbeute nur um die 30%, und ein gelbes, zähflüssiges Öl, das als Gemisch einer Vielzahl höherer Oligomere und

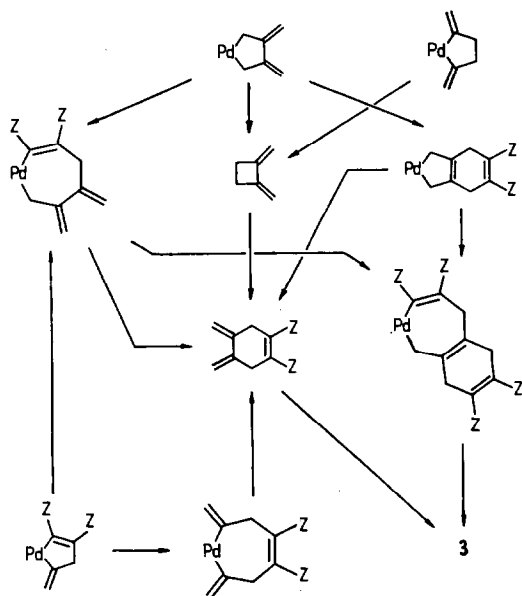
Cooligomere identifiziert wurde, ist das Hauptprodukt [7]. Verwendet man (1-Ethoxyethoxy)-allen, einen Allenylether mit einer noch besseren Abgangsgruppe ($R' = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_3$), wird auch schon bei 0°C gleich der Aromat erhalten, wenn auch nur in 8%iger Ausbeute. Mit Phenoxyallen ($R' = \text{Ph}$) entsteht gar kein Naphthalinderivat. Hier scheinen sterische Effekte eine Rolle zu spielen.

Auf beiden Synthesewegen wird das Naphthalingerüst aus dem Alkin und einem Baustein aufgebaut, dem formal die Summenformel eines nichtexistenten C_3H_2 zukommt. Das diazadienstabilisierte Palladacyclopentadien **2** stellt dabei nur einen Präkatalysator dar, aus dem durch Insertion des Allens oder Alkins und nachfolgende reduktive Eliminierung die eigentlich katalytisch aktive Species freigesetzt wird. Obwohl die Reaktion auch durch andere Palladiumkomplexe wie z.B. Bis(dibenzylidenacetone)palladium oder den phosphan-stabilisierten Komplex $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCZ}=\text{CZ}=\text{CZ}=\text{CZ}$ katalysiert wird, mit denen geringe Mengen der Naphthalinderivate erhalten werden, ist zur Erzielung guter Ausbeuten die Verwendung von **2** notwendig. Der auf den ersten Blick speziell anmutende Diazadien-Steuerligand ermöglichte als Chelatligand mit geringem *trans*-Effekt schon in vielen Fällen die Stabilisierung von Metallacyclen sowie zahlreiche katalytische Umsetzungen, in deren Verlauf ebenfalls Alkohol- bzw. Wassereliminierungen aus einem entstandenen oder entstehenden organischen Produkt auftraten [8].

Bei der geschilderten Katalyse sind mehrere Reaktionswege denkbar. Zunächst könnte durch Kupplung der beiden Alleneinheiten ein 3,4-Bis(methyliden)-palladacyclopentan-Komplex entstehen, dem zur Weiter-



Schema 1.



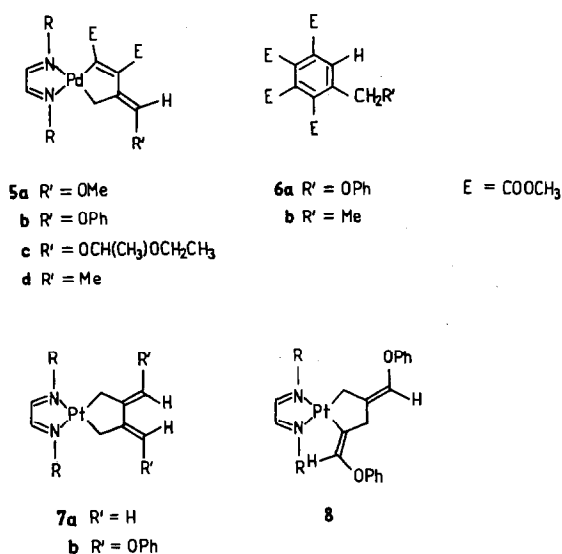
Schema 2.

reaktion mehrere Wege offenstehen: unterschiedliche Möglichkeiten der Cycloaddition im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion mit dem Alkin und der Insertion des zweiten Alkinmoleküls führen zur Bildung des Tetrahydronaphthalinderivats **3**. Es könnte aber auch sein, daß der Katalysator lediglich die Aufgabe erfüllt, 1,2-Bis(methyliden)-cyclobutan zu generieren, welches dann unkatalysiert eine doppelte Diels-Alder-Cycloaddition mit dem Alkin eingeht. Eine solche palladiumkatalysierte [2 + 2]-Cycloaddition erscheint plausibel, da seit langem bekannt ist, daß einige Nickelacyclopentankomplexe beim Erwärmen Cyclobutanderivate freisetzen und sogar in katalytischer Reaktion Cyclobutan aus Ethylen bilden können [9]. Andere denkbare Reaktionswege erfordern die Kupplung je eines Allen- und eines Alkinmoleküls unter Bildung eines Palladacyclopent-2-en-Derivats, in dem sich die exocyclische Methylidengruppe in α -Position zum Metall befinden muß. Für die Insertion des zweiten Allenmoleküls und eine Cycloaddition mit dem zweiten Alkinmolekül stehen wieder mehrere Wege offen. Eventuell laufen alle diese Reaktionen nebeneinander ab.

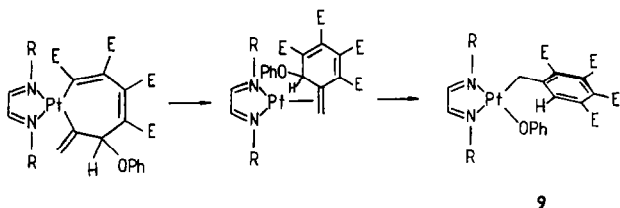
Begleitend zur Untersuchung der Katalyse wurden auch stöchiometrische Umsetzungen am Palladium durchgeführt. Setzt man **2** mit zwei Äquivalenten Acetylendicarbonsäuredimethylester und einem Äquivalent eines Allenderivats bei Raumtemperatur um, erhält man einen tiefblau bzw. violett gefärbten Komplex **5**. Mit Allen selbst kann jedoch kein stabiler Komplex isoliert werden. Die gezeigte Struktur der Komplexe **5** wird durch die chemische Verschiebung

der Methylengruppe von deutlich unter 30 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum [10] und die allylische Kopplung von 1.4 Hz im ^1H -NMR-Spektrum belegt. Damit ist aber offensichtlich, daß es sich hierbei nicht um zu den Naphthalinderivaten **4** bzw. **1** führende Zwischenstufen handeln kann, da dafür eine zum Palladium α -ständige (substituierte) Methylidengruppe nötig ist. So ist es auch nicht verwunderlich, daß bei weiterer Zugabe von je einem Äquivalent Allenderivat und Acetylendicarbonester nicht **4** entsteht. Aus **5b** und **5d** werden dagegen aromatische 1:2-Additionsprodukte **6** erhalten. Die zunächst entstehenden, eine (substituierte) Methylidengruppe tragenden Cyclohexadienderivate isomerisieren hier unter 1,3-H-Verschiebung zu den energetisch günstigeren Benzolderivaten. **6a** und **6b** werden auch in der katalytischen Reaktion anstelle eines Naphthalinderivats mit Phenoxyallen bzw. Methylallen erhalten.

Mit dem Ziel, Modellkomplexe für mögliche aktive Zwischenstufen zu synthetisieren, wurden die Untersuchungen auf das höhere Homologe Platin ausgedehnt. Ausgehend von Bis(dibenzylidenaceton)platin und dem Chelatliganden wird mit Allen bzw. Phenoxyallen ein Platinacyclopentankomplex **7** gebildet. Mit Phenoxyallen entsteht in geringer Menge auch das Regioisomer **8**. Zur eindeutigen Ermittlung der Struktur der Komplexe dienten hier nicht zuletzt die Pt-H-Kopplungen in den Protonen-NMR-Spektren. Eine derartige Kupplung zweier Alleneinheiten an den Metallen Nickel, Platin, Rhodium und Iridium wurde schon von anderen Autoren beschrieben [11]. Über die Existenz entsprechender Palladiumkomplexe wurde schon frühzeitig spekuliert, ohne daß solche Species bislang



Schema 3.



Schema 4.

isoliert worden sind [12]. Aus **7** könnte durch Reaktion mit zwei Alkinmolekülen ein Tetrahydronaphthalin entstehen. Setzt man **7a** oder **7b** mit zwei Äquivalenten Acetylendicarbonester oder 3-Hexin-2,5-dion um, erhält man jedoch ein äußerst komplexes Produktgemisch, in dem dünn-schichtchromatographisch etwa fünfzehn organische und metallorganische Species nachweisbar sind und dessen Auftrennung nicht gelang.

Kürzlich wurde ein neuer siebengliedriger Platinacyclus durch Insertion eines Moleküls Dimethylallen in das diazadienstabilisierte Platinacyclopentadien (RN=CH-CH=NR)PtCE=CE-CE=CE (E = COOCH₃) erhalten und charakterisiert [13]. Die entsprechende Reaktion mit Phenoxyallen zeigt eine Besonderheit. Der wahrscheinlich entstandene Methylenplatinacycloheptadien-Komplex ist nicht stabil, und es bildet sich, vermutlich über Eliminierung und Aromatisierung des entsprechenden Sechsringsprodukts, der Komplex **9**. Anders als bei der Bildung von **5** und **6** wurde das Allen nicht über die terminale sondern über die interne Doppelbindung inkorporiert. Auch hier gelang aufgrund der ¹H-NMR-Daten, insbesondere der Pt-H-Kopplungen, eine eindeutige Ermittlung der Struktur.

3. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff in trockenem Toluol ausgeführt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an Luft mit Lösungsmitteln handelsüblicher Qualität. IR-Spektren: Pye Unicam SP 1100. NMR-Spektren: Bruker WP 80 SYFT und AM 360. Massenspektren: Varian CH7. Verbrennungsanalysen wurden mit einem Gerät der Firma Carlo Erba durchgeführt. Der Präkatalysator **2** und sein Platin-Analogon [4], Bis(dibenzylidenaceton)platin [14], die Allenderivate [6] und 3-Hexin-2,5-dion [15] wurden nach bekannten Literaturvorschriften präpariert.

3.1. 2:2-Cyclisierung von Allenen mit elektronenarmen Alkinen zu Tetrahydronaphthalinderivaten und Oxidation derselben zum Aromaten

80 mg (0.1 mmol) **2** werden in einer dickwandigen Glasampulle vorgelegt. Die Ampulle wird evakuiert,

und unter Kühlung mit flüssiger Luft werden 2 g (50 mmol) Allen einkondensiert. Nach Füllen mit Stickstoff werden 5 mmol Acetylendicarbonester bzw. 3-Hexin-2,5-dion und 20 ml Toluol zugegeben. Der Ansatz wird in der abgeschmolzenen Ampulle im Autoklaven 5 Tage bei 60°C gerührt. Nach vollständigem Abziehen des Lösungsmittels wird das Tetrahydronaphthalinderivat **3** durch Zugabe von Ether, eventuell auch unter Zuhilfenahme von etwas Aceton, zur Kristallisation gebracht. Ausbeuten: 740 mg (82%) **3a**, 730 mg (70%) **3b**, 150 mg (20%) **3c**. 1.5 mmol **3** und zwei Äquivalente (680 mg) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) werden unter Stickstoff in 10 ml trockenem Toluol unter Rückfluß gekocht. DDQH₂ wird abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Ether/Hexan umkristallisiert. Ausbeute quantitativ.

3.1.1. 2,3,6,7-Tetrakis(carbomethoxy)-naphthalin, **1a**

¹H-NMR (CDCl₃): δ 8.32 (s, 4H, H_{arom}); 3.97 (s, 12H, COOCH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 167.3 (C=O); 133.7 (C_q); 131.1 (C_q-Z); 130.5 (CH); 52.9 (OCH₃). Anal. Gef.: C, 60.04; H, 4.47. C₁₈H₁₆O₈ (360.10) ber.: C, 60.01; H, 4.44%.

3.1.2. 2,3,6,7-Tetrakis(carboethoxy)-naphthalin, **1b**

¹H-NMR (CDCl₃): δ 8.32 (s, 4H, H_{arom}); 4.44 (q, 8H, ³J = 7.1 Hz, OCH₂); 1.42 (t, 12H, CH₃).

3.1.3. 2,3,6,7-Tetrakis(acetyl)-naphthalin, **1c**

¹H-NMR (CDCl₃): δ 8.15 (s, 4H, H_{arom}); 2.68 (s, 12H, C(O)CH₃).

3.1.4. 2,3,6,7-Tetrakis(carbomethoxy)-1,4,5,8-tetrahydronaphthalin, **3a**

IR: ν (KBr) = 2950 (C-H); 1740/1715 (C=O); 1260 (C-O) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.79 (s, 12H, COOCH₃); 2.92 (s, 8H, CH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 167.9 (C=O); 132.1 (C_q-Z); 120.4 (C_q); 52.2 (OCH₃); 31.6 (CH₂). Anal. Gef.: C, 59.44; H, 5.60. C₁₈H₂₀O₈ (364.35) ber.: C, 59.34; H, 5.53%.

3.1.5. 2,3,6,7-Tetrakis(carboethoxy)-1,4,5,8-tetrahydronaphthalin, **3b**

¹H-NMR (CDCl₃): δ 4.23 (q, 8H, ³J = 7.1 Hz, OCH₂); 2.92 (s, 8H, CH₂); 1.30 (t, 12H, CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 167.5 (C=O); 132.1 (C_q-Z); 120.6 (C_q); 61.2 (OCH₂); 31.8 (CH₂); 14.0 (CH₃).

3.1.6. 2,3,6,7-Tetrakis(acetyl)-1,4,5,8-tetrahydronaphthalin, **3c**

¹H-NMR (CDCl₃): δ 2.92 (s, 8H, CH₂); 2.27 (s, 12H, C(O)CH₃).

3.2. 2,3,6,7-Tetrakis(carbomethoxy)-1,4-bis(methoxy)-1,4,5,8-tetrahydronaphthalin, **4a**

Zu einer Lösung von 0.1 mmol **2** und 0.6 ml (5 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester in 20 ml Ether werden innerhalb 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 stabilen Komplexes **5a** anzeigt. Nach 12 Stunden bei 5–10°C und 12 Stunden bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen und **4a** durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 mit Ether als Laufmittel isoliert. Ausbeute: 300 mg (28%). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 5.01 (m, 2H, ⁴J = 5.2 Hz, ⁴J' = 5.4 Hz, CH); 3.88, 3.84 (2s, 12H, COOCH₃); 3.15 (m, 4H, ²J = 13.5 Hz, CH₂); 3.11 (s, 6H, OCH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 168.6, 167.4 (C=O); 135.2 (C_q); 134.3, 128.5 (C_q-Z); 73.7 (CH); 53.2 (4 OCH₃); 52.9 (2 OCH₃); 29.2 (CH₂). MS (70 eV), *m/z* (%): 360 (M⁺-2 CH₃OH; 39); 329 (M⁺-2 CH₃OH-OCH₃; 93); 212 (14); 149 (20); 123 (23); 111 (36); 83 (55); 69 (74); 57 (94); 43 (100).

3.3. Naphthalinderivate aus Methoxyallen und Alkinen

4a wird mit einer katalytischen Menge **2** in Toluol zwei Tage auf 40°C erhitzt. Über eine kurze Säule wird der Komplex abgetrennt und quantitativ **1a** erhalten. Setzt man 0.1 mmol **2** mit 5 mmol Acetylendicarbonsäureester bzw. 3-Hexin-2,5-dion und 5 mmol Methoxyallen in 20 ml Toluol gleich bei 40°C um, kann nach 2 Tage das Naphthalinderivat **1** säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Ether als Laufmittel isoliert werden. Ausbeuten: 300 mg (33%) **1a**, 260 mg (25%) **1b**, 40 mg (5%) **1c**. Ein Gemisch verschiedener höherer Oligomere wird zusätzlich als gelbes, zähflüssiges Öl eluiert. Mit (1-Ethoxyethoxy)-allen und Acetylendicarbonsäuredimethylester entsteht auf analogem Weg schon bei 0°C langsam **1a**, wenn auch nur in 8%iger Ausbeute. Mit Phenoxyallen und Methoxyallen werden bei 40°C anstelle eines Naphthalinderivats 230 mg (22%) **6a** bzw. 680 mg (80%) **6b** gebildet.

3.4. Stöchiometrische Umsetzungen an **2**

Zur Darstellung der Komplexe **5** werden 320 mg (0.4 mmol) **2**, 0.12 ml (1 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester und 0.5 mmol des jeweiligen Allens in 20 ml Toluol 6–48 Std gerührt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und der tief blau bzw. violett gefärbte Komplex durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 mit Ether/Hexan 4:1 als Laufmittel isoliert. Ausbeuten: 150 mg (54%) **5a**; 190 mg (63%) **5b**; 160 mg (53%) **5c**; 240 mg (90%) **5d**. Aus den Komplexen **5b** und **5d** lassen sich durch Zugabe des Alkins und mehrstündiges Erwärmen auf 60°C quantitativ die Ablöseprodukte **6a** und **6b** erhalten.

3.4.1. Glyoxalbis(2,6-diisopropylphenylimin)-2,3-bis(carbomethoxy)-4-methoxymethyliden-palladacyclopent-2-en, **5a**

¹H-NMR (CDCl₃): δ 8.19, 8.11 (2s, 2H, H_{Imin}); 7.25 (m, 6H, H_{arom}); 6.56 (t, 1H, ⁴J = 1.4 Hz, =CHOMe); 3.54 (s, 3H, COOCH₃); 3.49 (s, 3H, OCH₃); 3.22 (m, 4H, ³J = 6.7 Hz, CH_{isoprop}); 2.77 (s, 3H, COOCH₃); 2.71 (d, 2H, CH₂); 1.43, 1.36, 1.15, 1.12 (4d, 24H, CH_{3isoprop}). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 174.0, 163.2 (C=O); 164.0, 162.5 (C_q-E); 161.4, 161.1 (CH_{Imin}); 146.1, 144.7 (NC_{arom}); 143.3 (=CHOMe); 139.1, 138.9 (C_{ortho}); 129.6 (C_{q, Ring}); 127.6, 126.9 (C_{para}); 123.8, 123.5 (C_{meta}); 59.4 (OCH₃); 50.8, 50.2 (OCH₃); 28.4, 28.2 (CH_{isoprop}); 27.1 (CH₂); 25.0, 24.7, 22.5, 22.1 (CH_{3isoprop}). Anal. Gef.: C, 62.20; H, 6.62; N, 4.02. C₃₆H₄₈N₂O₅Pd (695.17) ber.: C, 62.20; H, 6.85; N, 4.03%. Ähnliche Daten für **5b**, **5c** und **5d**.

3.4.2. 1,2,3,4-Tetrakis(carbomethoxy)-5-phenoxyethyl-benzol, **6a**

¹H-NMR (CDCl₃): δ 8.29 (s, 1H, H_{arom}); 6.82 (m, 5H, OPh); 5.19 (s, 2H, CH₂); 3.93, 3.91, 3.87, 3.85 (4s, 12H, COOCH₃).

3.4.3. 1,2,3,4-Tetrakis(carbomethoxy)-5-ethyl-benzol, **6b**

¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.99 (s, 1H, H_{arom}); 3.92, 3.91, 3.90, 3.87 (4s, 12H, COOCH₃); 2.74 (q, 2H, ³J = 7.5 Hz, CH₂); 1.25 (t, 3H, CH₃).

3.5. Reaktion von Allen und Phenoxyallen am Diazadien-Platin-System

680 mg (1 mmol) Bis(dibenzylidenaceton)platin, 380 mg (1 mmol) Glyoxalbis(2,6-diisopropylphenylimin) und ein Überschuß (0.5 ml) Allen bzw. Phenoxyallen werden in 20 ml Toluol bei Raumtemperatur einen Tag lang gerührt. Die anfangs violette Lösung wird grün. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an Kieselgel 60 mit Ether/Hexan 1:3 als Laufmittel zügig aber sorgfältig chromatographiert. Man erhält 250 mg (38%) **7a** bzw. 450 mg (54%) **7b** als blaugrünes Öl. Mit Phenoxyallen werden kurz nach **7b** zusätzlich 40 mg (5%) des blauen Regioisomers **8** eluiert.

3.5.1. Glyoxalbis(2,6-diisopropylphenylimin)-3,4-bis(methyliden)-platinacyclopentan, **7a**

UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 620 nm (3.079). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 9.29 (s, 2H, ³J(PtH) = 32 Hz, H_{Imin}); 7.31 (m, 6H, H_{arom}); 4.66, 4.36 (2s_{br}, 4H, =CH₂); 3.88 (s_{br}, 4H, ²J(PtH) = 114 Hz, CH₂); 3.30 (sept, 4H, ³J = 6.8 Hz, CH_{isoprop}); 1.34, 1.13 (2d, 24H, CH_{3isoprop}). Anal. Gef.: C, 59.21; H, 7.11; N, 4.53. C₃₂H₄₄N₂Pt (651.80) ber.: C, 58.97; H, 6.80; N, 4.30%.

3.5.2. Glyoxalbis(2,6-diisopropylphenylimin)-3,4-bis(phenoxymethyliden)-platinacyclopentan, 7b

IR: $\nu = 3060/2960$ (C–H); 1595 (C=C–C=C); 1226 (C–O) cm^{-1} . UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 561 nm (Schulter); 613 nm (3.046). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 9.25 (s, 2H, $^3J(\text{PtH}) = 34$ Hz, H_{Imin}); 7.27 (m, 6H, H_{arom}); 7.22, 6.98, 6.92 (3m, 10H, OPh); 6.22 (s_{br} , 2H, =CHOPh); 3.92 (s_{br} , 4H, $^2J(\text{PtH}) = 109$ Hz, CH_2); 3.31 (sept, 4H, $^3J = 6.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{isoprop}}$); 1.27, 1.10 (2d, 24H, $\text{CH}_{\text{isoprop}}$).

3.5.3. Glyoxalbis(2,6-diisopropylphenylimin)-2,4-bis(phenoxymethyliden)-platinacyclopentan, 8

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 558 nm (Schulter); 611 nm (3.058). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 9.23 (s, 1H, $^3J(\text{PtH}) = 39$ Hz, H_{Imin}); 9.16 (s, 1H, $^3J(\text{PtH}) = 52$ Hz, H_{Imin}); 7.29 (m, 6H, H_{arom}); 7.14–6.69 (m, 10H, OPh); 5.96 (s_{br} , 1H, $^4J(\text{PtH}) = 33$ Hz, =CHOPh); 5.73 (s_{br} , 1H, $^3J(\text{PtH}) = 46$ Hz, =CHOPh); 3.78 (s_{br} , 2H, $^2J(\text{PtH}) = 107$ Hz, CH_2); 3.75 (s_{br} , 2H, $^3J(\text{PtH}) = 76$ Hz, CH_2); 3.31 (m, 4H, $^3J = 6.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{isoprop}}$); 1.31, 1.27, 1.14, 1.12 (4d, 24H, $\text{CH}_{\text{isoprop}}$).

3.6. Glyoxalbis(2,6-diisopropylphenylimin)-[(2,3,4,5-tetrakis(carbomethoxy)-benzyl)-phenoxy-platin(II)], 9

250 mg (0.3 mmol) Glyoxalbis(2,6-diisopropylphenylimin)-2,3,4,5-tetrakis(carbomethoxy)-platinacyclopentadien und ein Überschuß (0.5 ml) Phenoxyallen werden in 20 ml Toluol bei Raumtemperatur 3 Tage gerührt. Das Lösungsmittel wird vorsichtig abgezogen und der Rückstand an Kieselgel 60 mit Ether/Hexan 5:1 als Laufmittel chromatographiert. Man erhält 30 mg (10%) des violetten Komplexes 9. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 9.14 (s, 1H, $^3J(\text{PtH}) = 24$ Hz, H_{Imin}); 9.07 (s, 1H, $^3J(\text{PtH}) = 38$ Hz, H_{Imin}); 7.81 (s, 1H, H_{arom}); 7.30, 7.19 (2m, 6H, H_{arom}); 6.74, 6.59, 6.30 (3m, 5H, OPh); 3.79 (s, 2H, $^2J(\text{PtH}) = 115$ Hz, CH_2); 3.77, 3.72, 3.65, 3.50 (4s, 12H, COOCH_3); 3.32, 3.30 (2sept, 4H, $^3J = 6.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{isoprop}}$); 1.37, 1.34, 1.18, 1.13 (4d, 24H, $\text{CH}_{\text{isoprop}}$).

Literatur

- 1 P.J. Harrington, *Transition Metals in Total Synthesis*, Wiley, New York, 1990.
- 2 J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton und R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987, S. 459–520.
- 3 K. Alder und O. Ackermann, *Chem. Ber.*, 87 (1954) 1567; O.W. Webster und W.H. Sharkey, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 3354; Y. Dozen und M. Hatta, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48 (1975) 2842; Y. Gaoni und S. Sadeh, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 870.
- 4 H. tom Dieck, C. Munz und C. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 384 (1990) 243.
- 5 C. Stephan und H. tom Dieck, Hoechst AG, *Deutsche Patentanmeldung DE 4108868* (19. 3. 1991).
- 6 S. Hoff, L. Brandsma und J.F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 87 (1968) 916; G. Pourcelot und P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 33 (1966) 3016; C.D. Hurd und R.N. Meinert, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 289.
- 7 C. Munz, C. Stephan und H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.*, 395 (1990) C42.
- 8 C. Stephan und H. tom Dieck, *J. Mol. Catal.*, 81 (1993) 313; C. Stephan, C. Munz und H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.*, 452 (1993) 223; C. Munz, C. Stephan und H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.*, 407 (1991) 413.
- 9 P. Binger, M.J. Doyle, J. McMeeking, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, 135 (1977) 405; P. Binger, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 352; R.H. Grubbs, A. Miyashita, M. Lin und P.J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2418; R.H. Grubbs und A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 7416.
- 10 B.E. Mann und B.F. Taylor, *$^{13}\text{C-NMR}$ Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1981.
- 11 P.W. Jolly, C. Krüger, R. Salz und J.C. Sekutowski, *J. Organomet. Chem.*, 165 (1979) C39; D.J. Pasto, N.-Z. Huang und C.W. Eigenbrot, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3160; G.K. Barker, M. Green, J.A.K. Howard, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1839; W.R. Winchester, M. Gawron, G.J. Palenik und W.M. Jones, *Organometallics*, 4 (1985) 1894; G. Ingrosso, A. Immirzi und L. Porri, *J. Organomet. Chem.*, 60 (1973) C35; P. Diversi, G. Ingrosso, A. Immirzi, W. Porzio und M. Zocchi, *J. Organomet. Chem.*, 125 (1977) 253.
- 12 D.R. Coulson, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 1483.
- 13 H. tom Dieck, G. Fendesak und C. Munz, *Polyhedron*, 10 (1991) 255; C. Munz, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1989; G. Fendesak, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1991.
- 14 K. Moseley und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 169.
- 15 R.M. Acheson, M.G. Bite und M.W. Cooper, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1974) 1908.