

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXE

LXXIX*. 1-METHOXY-2,2-DIMETHYL-1-PHENYL-3-PYRROLIDINO-CYCLOPROPAN-SYNTHESE AUS CARBEN—METALL-KOMPLEX UND ENAMIN

BERNHARD DORRER, ERNST OTTO FISCHER und WOLFGANG KALBFUS

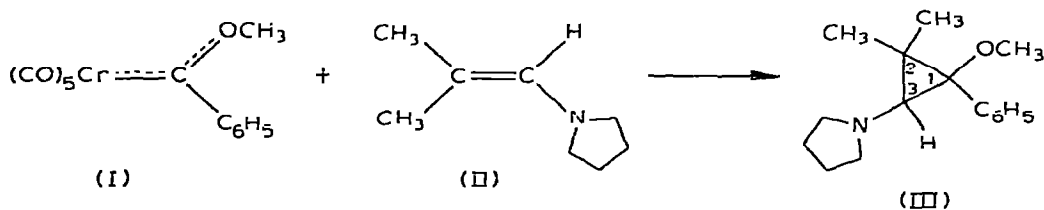
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität, München (Deutschland)

(Eingegangen den 23. September 1974)

Bei der Umsetzung von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom (0) mit Enaminen und enamin-analogen Systemen hatten wir gefunden, dass der Übergangsmetallcarbonylcarben-Komplex mit 1-Vinyl-2-pyrrolidon und auch mit β -methyl-substituierten Vinylpyrrolidonen bei Normaldruck in brauchbarer Ausbeute zu α -Methoxystyrolerivaten reagiert [2]. Unter 150 atm. CO-Überdruck war die Umsetzung der gleichen Reaktionspartner völlig anders verlaufen. Hier wurden von uns Cyclobutanonderivate und Enaminketon-Abkömmlinge als Hauptprodukte identifiziert. Zur Erklärung dieser Ergebnisse wurde eine Primärreaktion des Carbenliganden mit einem Kohlenmonoxidmolekül zum Methoxyphenylketen angenommen. Damit bot sich die Möglichkeit, die Cyclobutanonderivate als Folgeprodukte einer 2 + 2-Cycloaddition des Methoxyphenylketens an die C=C-Doppelbindung der Vinylpyrrolidone zu deuten [3].

Nach diesen beiden Reaktionen des Carbenkomplexes mit 1-Vinyl-2-pyrrolidonen lag es nahe, auch die Reaktionsfähigkeit der analogen Pyrrolidinoenamine gegenüber Übergangsmetallcarbonylcarben-Komplexen zu untersuchen [4]; zumal bei Carbenoid-Systemen die Addition von Carbenen an die Doppelbindung von Enaminen bekannt war [5].

Die Reaktion von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (I) mit 1-(2,2-Dimethylvinyl)pyrrolidin (II) wurde in einem Rotierautoklaven



*LXXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

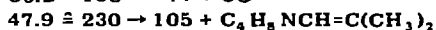
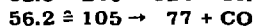
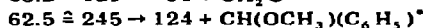
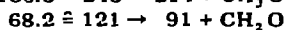
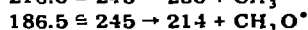
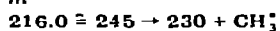
unter 150 atm. CO-Druck bei etwa 80°C in n-Hexan durchgeführt. Bei der dünnschichtchromatographischen Untersuchung des gelben klaren Reaktionsproduktes zeigte es sich, dass die Umsetzung zu einem Produktgemisch geführt hatte. Es wurde durch Trockenbettsaulenchromatographie mit n-Hexan/Äther (3/7) aufgetrennt. Nach einer vorlaufenden gelben Zone fiel eine Fraktion an, deren ¹H-NMR-Spektrum und Massenspektrum auf das Vorhandensein der Verbindung III hindeuteten, die diesmal durch die Addition des Carbenrestes an die Doppelbindung des Enamins entstanden sein musste. Das ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ gegen TMS zeigte alle zu erwartenden Absorptionen des Moleküls III. Das Multiplett bei τ 2.77-2.97 ppm kann der Phenylgruppe zugeordnet werden, das Singulett bei τ 5.35 ppm dem isolierten Proton, das Multiplett bei τ 7.07-7.38 ppm den CH₂-N-CH₂-Gruppen des Pyrrolidinringes, das Multiplett bei τ 8.03-8.35 ppm den CH₂-CH₂-Gruppen des Pyrrolidinringes und die beiden Singuletts bei τ 8.63 bzw. 9.20 ppm den beiden Methylgruppen. Das zu erwartende Singulett der OCH₃-Gruppe konnte in seiner Lage bisher nicht eindeutig festgelegt werden, da im fraglichen Bereich von τ 6.4-6.9 ppm Absorptionen von Verunreinigungen auftraten.

Das Massenspektrum bewies ebenfalls recht eindeutig das Vorliegen des Aminocyclopropanes III. Der Molekülpeak *M*⁺ bei *m/e* 245 wird begleitet von einem *M* + 1-Peak mit 17.8%. Diese Tatsache lässt in erster Näherung den Schluss zu, dass es sich um eine Verbindung mit 16 Kohlenstoffatomen handelt. Die Analyse des Spektrums zeigt, dass neben der Abspaltung der CH₃- und der OCH₃-Gruppe eine Aufspaltung des Cyclopropanringes bei C(1) stattfindet unter gleichzeitiger Wasserstoffumlagerung von C(3) auf C(1) (bzw. auf die Phenylgruppe). Diese Fragmentierung läuft also annähernd in Umkehrung der Synthese. In Tabelle 1 sind die wichtigsten im Spektrum auftretenden Peaks mit ihren Intensitäten sowie die Peaks der metastabilen Übergänge aufgeführt.

TABELLE 1
MASSENSPEKTRUM VON III

| <i>m/e</i> | Ion | Rel. Intens. (%) |
|------------|---|------------------|
| 245 | [(C ₆ H ₅ N)CHC(CH ₃) ₂ C(OCH ₃)(C ₆ H ₅)] ⁺ | 2.11 |
| 230 | [(C ₆ H ₅ N)CHC(CH ₃) ₂ CO(C ₆ H ₅)] ⁺ | 8.05 |
| 214 | [(C ₆ H ₅ N)CHC(CH ₃) ₂ C(C ₆ H ₅)] ⁺ | 5.05 |
| 200 | [(C ₆ H ₅ N)CHC(CH ₃)CH(C ₆ H ₅)] ⁺ | 1.06 |
| 124 | [(C ₆ H ₅ N)C=C(CH ₃) ₂] ⁺ | 6.62 |
| 121 | [CH(OCH ₃)(C ₆ H ₅)] ⁺ | 100 |
| 105 | [(C ₆ H ₅)CO] ⁺ | 17.5 |
| 91 | [C ₇ H ₇] ⁺ | 10.6 |
| 77 | [C ₆ H ₅] ⁺ | 22.0 |
| 51 | [C ₄ H ₃] ⁺ | 4.75 |

m⁺



Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden, mit Ausnahme der Dunnschichtuntersuchungen, unter N_2 durchgeführt. Die Lösungsmittel waren über Na getrocknet und mit N_2 gesättigt.

1H -NMR-Spektrum: Varian A 60. Massenspektrum: Atlas CH 4, Ionenquelle TO 4, 50 eV, Direkteinlass. Dunnschichtchromatographie mit DC-Alufolien Kieselgel der Fa. Merck ohne Fluoreszenzindikator; Anfarben in der Jodkammer. Säulenchromatographie mit Kieselgel 60 der Fa. Merck, Korngrösse 0.063-0.0200 mm, ausgeheizt bei $120^\circ C$ im HV.

Darstellung der Ausgangsverbindungen

Für Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) siehe Ref. 6 und für 1-(2,2-Dimethylvinyl)pyrrolidin siehe Ref. 7.

1-Methoxy-2,2-dimethyl-1-phenyl-3-pyrrolidino-cyclopropan. 1.32 g (10.5 mmol 1-(2,2-Dimethylvinyl)pyrrolidin und 3.28 g (10.5 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) werden in 40 ml n-Hexan gelöst und in einen 250-ml-Rotierautoklaven eingebracht. Nach Aufpressen von 150 atm. CO hält man den Autoklaven während 60 h auf einer Temperatur von $80^\circ C$. Nach Abkühlen und Entspannen entnimmt man die klare, grungelbe Lösung und filtriert über eine D-4-Fritte von $Cr(CO)_6$ -Kristallen und sonstigem Festprodukt ab. Das Filtrat wird am Wasserstrahlvakuum eingedunstet, bis ca. 2.5 ml einer gelben Flüssigkeit zurückbleiben. 1.065 g dieses Rückstandes werden in drei getrennten Portionen über eine wassergekühlte Säule der Abmessung 30×1.5 cm mit n-Hexan/Äther (3/7) chromatographiert. Die auf eine vorlaufende gelbe Zone folgenden Fraktionen werden jeweils gesammelt, dann vereinigt und erneut auf der gleichen Säule chromatographiert. Hierbei können aus der dritten und vierten Fraktion 42 mg (1.6% bez. auf $Cr(CO)_5 - C(OCH_3 C_6 H_5)$) eines schwach gelben, klaren Öls gewonnen werden. Das Öl liess sich spektroskopisch als 1-Methoxy-2,2-dimethyl-1-phenyl-3-pyrrolidino-cyclopropan identifizieren.

Dank

Wir danken Herrn Wiss.Rat Dr. Jörn Müller für wertvolle Diskussionen über das Massenspektrum sowie Herrn Dipl.Chem. T. Selmayr für die Aufnahme des 1H -NMR-Spektrums.

Literatur

- 1 K. Weiss, E.O. Fischer und Jörn Müller, Chem. Ber., im Erscheinen
- 2 E.O. Fischer und B. Dorrer, Chem. Ber., 107 (1974) 1156
- 3 B. Dorrer und E.O. Fischer, Chem. Ber., 107 (1974) 2683
- 4 vgl. auch: B. Dorrer, Dissertation TU München, 1974
- 5 D.L. Muck und E.R. Wilson, J. Organometal. Chem., 33 (1968) 419
- 6 E.O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber., 100 (1967) 2445
- 7 G. Opitz, H. Hellmann und H.W. Schubert, Liebigs Ann. Chem., 623 (1959) 112