

VINYLKETENE

V *. ABFANGREAKTIONEN VON VINYLKETEN-ZWISCHENSTUFEN – HYDROCHINON- VERSUS LACTONBILDUNG

KARL HEINZ DÖTZ* und WERNER STURM

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

(Eingegangen den 2. August 1984)

Summary

Pentacarbonylcarbene complexes of chromium react with 1-alkynols to give hydroquinone and/or vinyl lactone derivatives. Vinylketenes are found to be common intermediates formed by regioselective coupling of alkyne, carbene and carbon monoxide components. Their ring closure is controlled by the carbene ligand and the length of the alkyne chain.

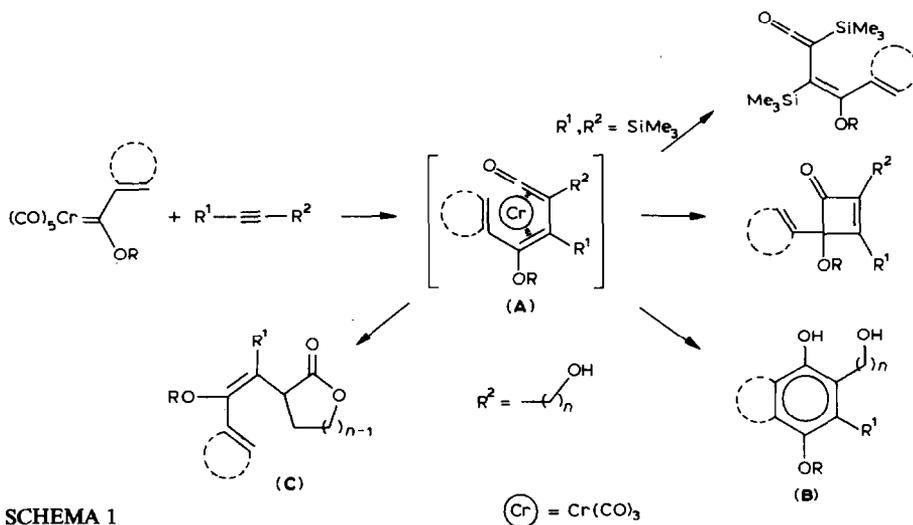
Zusammenfassung

Pentacarbonyl-Carben-Komplexe des Chroms reagieren mit 1-Alkinolen zu Hydrochinon- und/oder Vinylacton-Derivaten. Als gemeinsame Zwischenstufen werden Vinylactone nachgewiesen, die durch regioselective Verknüpfung von Alkin-, Carben- und Kohlenmonoxid-Komponente entstehen. Die Konkurrenz ihrer Ringschlussreaktion wird durch den Carbenliganden und die Alkinkettenlänge kontrolliert.

Durch chrom(0)-induzierte Cycloaddition von Alkin-, Carben- und Carbonylligand lassen sich Hydrochinon- [2,3], Cyclobutenon- [4] und Furan-Systeme [5] aufbauen [6]. Als Zwischenstufen werden Vinylketen-Komplexe A angenommen, deren Nachweis in Einzelfällen gelungen ist. So konnten Vinylketene unter Verwendung von silylsubstituierten Alkinen isoliert werden [7,8]. Abfangversuche in Gegenwart von Alkoholen oder Aminen ergaben Carbonsäure-Derivate [9]. Wir berichten nun über eine intramolekulare Variante dieser Reaktion: Ausgehend von Alkinolen ist eine Vinylketen-Stufe zu erwarten, bei der die Anellierung des

* IV. Mitteilung siehe Lit. 1.

Carbenliganden zum Hydrochinon **B** mit der Cyclisierung zum Lacton **C** konkurrieren sollte.



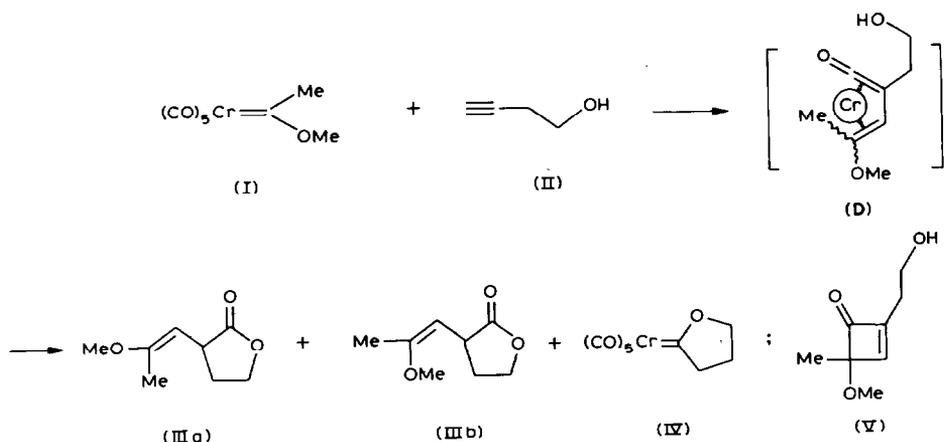
SCHEMA 1

Carbenliganden zum Hydrochinon **B** mit der Cyclisierung zum Lacton **C** konkurrieren sollte.

Cyclisierung zum Vinylacton

Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]chrom (I) reagiert mit 3-Butinol (II) beim Erwärmen auf 70°C in Di-n-butylether zu den Hauptprodukten Vinylacton (III) und Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)chrom (IV). Die überwiegende Bildung des Lactons zeigt an, dass bei der Vinylketen-Zwischenstufe D die Addition der Alkoholgruppe an die Ketenfunktion schneller als der 1,4-Ringschluss zum Cyclobutenon (V) erfolgt. Die Cyclisierung verläuft unter Abspaltung des Chromcarbonyl-Fragments, an das überschüssiges Alkinol addiert und letztlich zum cyclischen Carbenliganden in IV modifiziert wird. Dabei dürften π -Alkin-, σ -Alkinyl-Hydrid- und Vinyliden-Komplexe als Zwischenstufen durchlaufen werden [10]. Ein abschliessender nukleophiler Angriff der Alkoholfunktion am metallkoordinierten Vinyliden macht den Aufbau des 2-Oxacycloalkyliden-Liganden verständlich. Ein entsprechender Reaktionsverlauf liess sich anhand einer Reihe solvens-stabilsierter Carbonylfragmente bestätigen [11].

In den NMR-Spektren von III tritt jeweils der doppelte Signalsatz auf, was das Vorliegen von *E/Z*-Isomeren bezüglich des Alkenylsubstituenten beweist. Die quantitative Auswertung zeigt ein 70/30(± 3)-Verhältnis an. Aufgrund der für *cis*-disubstituierte Alkene bekannten verstärkten Abschirmung olefinischer Methylgruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum [12] wird dem überwiegenden Isomeren IIIa ($\delta(\text{C}=\text{CH}_2)$ 16.8 ppm) die *E*-Konfiguration zugeordnet. Das Vinylacton III lässt sich auch durch präparative Dickschicht-Chromatographie nicht von geringen Mengen eines Nebenprodukts abtrennen. Aus den vorliegenden spektroskopischen Befunden konnte noch nicht endgültig entschieden werden, ob es sich dabei um das vermutete Cyclobutenon V handelt.



SCHEMA 2

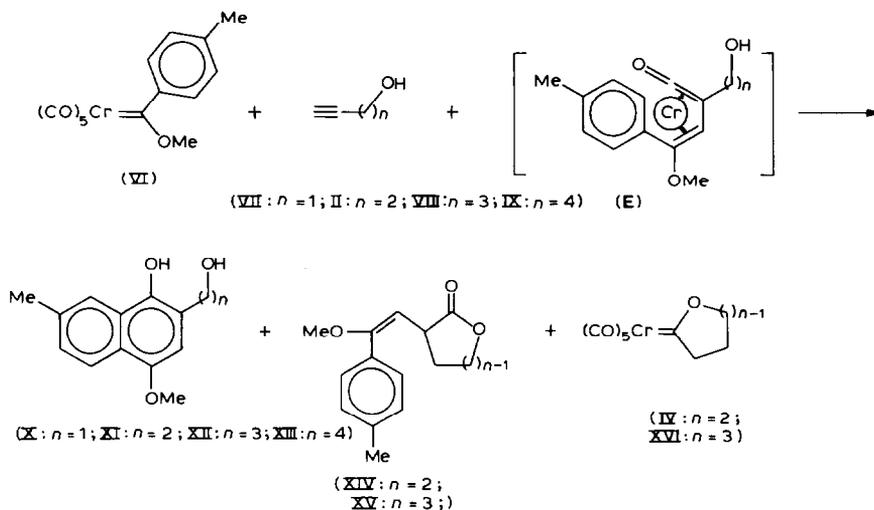
Hydrochinon- versus Lactonbildung

Bei den von Arylcarben- und Vinylcarben-Komplexen abgeleiteten Vinylketen-Zwischenstufen E und F tritt an die Stelle eines 1,4-Ringschlusses eine 1,6-Cyclisierung zum Hydrochinon. Die Konkurrenz zwischen der Bildung von Hydrochinon und Vinylacton lässt sich einerseits durch den Carbenliganden, zum anderen durch die Kettenlänge des Alkinols steuern. Während der Tolylylcarben-Komplex VI mit den C_3 - C_6 -Alkinolen II, VII-IX stets zu den Cycloadditionsprodukten X-XIII reagiert, lassen sich Vinylactone nur bei Verwendung des Butinols II und des Pentinols VIII isolieren. Auch innerhalb dieses Paares ist die Tendenz zur Lactonbildung durch die Ringgröße bestimmt. So wird der einkernige Carbenligand von VI in ein 2/1-Gemisch von Hydrochinon (XI) und Vinylacton (XIV) übergeführt. Beim höheren Alkinhomologen VIII beobachtet man bereits eine Umkehrung der Produktverteilung. Die Hydrochinon-Derivate fallen zunächst stets als Tricarbonylchrom-Komplexe an. Durch die anschließende Aufarbeitung, die zum Teil an Luft erfolgt, wird das Metallcarbonyl-Fragment abgespalten.

Im Gegensatz zum Propenylacton III beobachtet man bei den Styryl-Derivaten XIV und XV jeweils nur ein Isomer. Auf der Grundlage einer im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gegenüber III verstärkten Abschirmung des 3-H-Atoms, die mit der Anisotropie eines zum Lactonring *cis*-ständigen Aromaten erklärt werden kann, wird eine *E*-Konfiguration angenommen. Daraus ist zu folgern, dass die Stereoselektivität massgeblich von den sterischen Anforderungen des Carbenliganden geprägt wird. Ähnliche Befunde ergaben sich aus Abfangreaktionen in Gegenwart von Alkoholen [9].

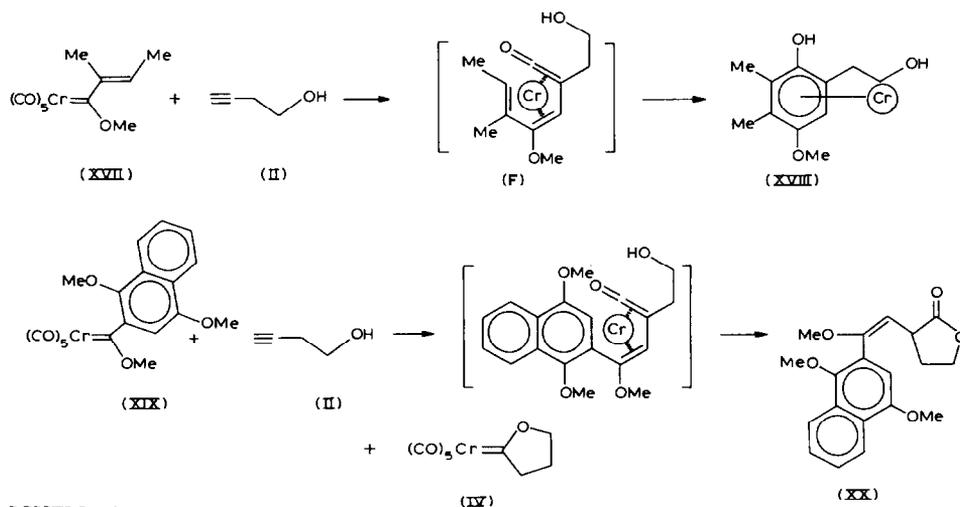
Die Bildung der Lactone wird von der Cyclisierung des Alkinols zum Cycloalkylidenliganden in IV bzw. XVI begleitet. Dabei tritt stets ein Verhältnis Lacton/Cycloalkyliden-Komplex (1.2/1) auf.

Die Stereoselektivität der Cyclisierung von Alkinol-, Carben- und Carbonyl-Komponente lässt sich durch Variation des Carbenliganden verbessern. So kann ausgehend vom Butenylcarben-Komplex XVII und Butinol II die Lactonbildung nicht mehr erfolgreich mit der Carbenanellierung konkurrieren, so dass der Hydrochinon-Komplex XVIII als alleiniges Cyclisierungsprodukt isoliert wird. Demgegen-



SCHEMA 3

über dominiert bei der Einführung sterisch anspruchsvoller kondensierter Aromaten in den Carbenliganden der Ringschluss zum Lacton: Der 1,4-Dimethoxy-naphthyl-carben-Komplex (XIX) liefert mit II innerhalb präparativer Nachweisgrenzen neben dem Oxacycloalkyliden-Komplex IV ausschliesslich das Butyrolacton XX.



SCHEMA 4

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutzgas mit getrockneten, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Chromatographie wurden Kieselgel (Fa. Merck, Typ 60, Korngrösse 0.02–0.2 mm) bzw. PSC-Fertigplatten (Fa. Merck, Kieselgel

(60F-254) verwendet. IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 283B. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: JEOL PMX 60. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: JEOL FX 90Q. Alle NMR-Spektren in Benzol- d_6 (δ -Werte bez. auf i. TMS). Massenspektren: Varian MAT 311A. Die analytischen Daten der dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 4.3 mmol Carbenkomplex I, VI, XVII und XIX in 20 ml etherischem Solvens wird mit einem 1-molaren Überschuss an Alkinol II, VII-IX versetzt und 2-4 h (I/II, 70°C, Dibutylether: alle anderen Umsetzungen, ca. 45°C, t-Butylmethylether) erwärmt. Nach beendeter Reaktion filtriert man von unlöslichen Bestandteilen ab und engt die Lösung im Hochvakuum ein. Bei der anschliessenden Säulenchromatographie an Kieselgel eluiert man die 2-Oxacycloalkyliden-Komplexe IV und XVI als gelbe Zonen mit Methylenchlorid/Pentan (1/3). Durch Umkristallisation aus Pentan können analysenreine Kristalle erhalten werden. Die Lactone III, XIV, XV, XX, und die Hydrochinone X-XIII, XVIII lassen sich mit Ether bzw. Aceton/Ether als gelbe bis braune Öle eluieren. Die weitere Reinigung bzw. Trennung von Lacton/Hydrochinon-Gemischen gelingt mit präparativer Dickschichtchromatographie. Dabei wird auf die Verwendung von Schutzgas verzichtet, um die Hydrochinone aus den primär entstehenden Tricarbonylchrom-Komplexen freizusetzen. Als Laufmittel dienen folgende Lösungsmittelgemische:

Für III: Ether/Pentan (1/1.3); für X, XI/XIV, XII/XV, XIII: Ether/Methylenchlorid (1/10); für XX: Aceton/Methylenchlorid (1/2). XVIII wird aus Methylenchlorid/Pentan kristallisiert.

TABELLE 1
ANALYTISCHE DATEN

	Ausbeute (%) (bez. auf)	Summenformel	Mol. Masse (gef. (ber.))	Analysen (gef. (ber.)) (%)			
				C	H	Cr	O
III (a)	34 (I)	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$	156 (156.18)	61.06 (61.52)	7.57 (7.74)		30.99 (30.73)
IV (b)	23 (I)	$\text{C}_9\text{H}_6\text{CrO}_6$	262 (262.12)				
X (c)	60 (VI)	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$	218 (218.25)				
XI (d)	17 (VI)	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$	232 (232.27)	71.97 (72.39)	7.28 (6.94)		
XII (e)	44 (VI)	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$	246 (246.31)	72.47 (73.15)	7.36 (7.37)		19.62 (19.49)
XIII (f)	75 (VI)	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3$	260 (260.34)				
XIV (g)	33 (VI)	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$	232 (232.27)	72.27 (72.39)	6.96 (6.94)		19.77 (20.66)
XV (h)	20 (VI)	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$	246 (246.31)	72.27 (73.15)	7.23 (7.37)		19.70 (19.49)
XVI (i)	18 (VI)	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CrO}_6$	276 (276.16)	43.62 (43.50)	2.94 (2.92)	19.09 (18.83)	34.17 (34.76)
XVIII (j)	76 (XVII)	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{CrO}_6$	332 (332.27)	51.45 (50.61)	5.00 (4.85)		
XX (k)	46 (XIX)	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5$	328 (328.36)	69.32 (69.50)	6.26 (6.13)		23.96 (24.36)

(a) 3-(2'-Methoxy-1'-propenyl)-dihydro-2(3H)-furanon (III) [13]

Öl. IR (in CS₂): 1770vs,br. ¹H-NMR (IIIa): 4.17 (d,1), 4.0–3.43 (m,3), 3.22 (s,3) 3.06–1.73 (m,2), 1.67 (s,3). (IIIb): 3.16 (s,3), 1.63 (s,3). ¹³C-NMR (IIIa): 178.0 (C(2)), 157.5 (C(2')), 93.6 (C(1')), 66.1 (C(5)), 54.1 (OCH₃(2')), 38.5 (C(3)), 31.1 (C(4)), 16.8 (CH₃(2')). (IIIb): 178.3 (C(2)), 161.2 (C(2')), 82.6 (C(1')), 66.3 (C(5)), 54.6 (OCH₃(2')), 36.0 (C(3)), 28.5 (C(4)), 21.4 (CH₃(2')).

(b) Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)chrom (IV) [14]

Fp. 63–65°C. IR (in Hexan): 2065m, 1990w, 1965s, 1950vs, 1200m. ¹H-NMR: 3.55 (t,³J(H,H) 8 Hz, 2), 2.7 (t,³J(H,H) 8 Hz,2), 0.5 (qui,³J(H,H) 8 Hz,2).

(c) 2-Hydroxymethyl-4-methoxy-7-methyl-1-naphthol (X)

¹H-NMR: 8.45–8.30 (m,2), 7.23 (m,1), 6.16 (s,1), 3.47 (s,3), 3.27 (m,2) 2.2 (s,3).

(d) 2-(2'-Hydroxyethyl)-4-methoxy-7-methyl-1-naphthol (XI)

Fp. 102–104°C. ¹H-NMR: 8.48–8.37 (m,2), 7.27 (m,1), 6.17 (s,1), 3.57 (s,3), 3.35 (m,2), 2.62 (m,2), 2.32 (s,3).

(e) 2-(3'-Hydroxypropyl)-4-methoxy-7-methyl-1-naphthol (XII)

Fp. 114°C. ¹H-NMR: 8.63–8.3 (m,2), 7.6–7.2 (m,1), 6.23 (s,1), 3.53 (s,3), 3.07 (m,2), 2.72 (m,2), 2.28 (s,3), 1.72–1.13 (m,2).

(f) 2-(4'-Hydroxybutyl)-4-methoxy-7-methyl-1-naphthol (XIII)

¹H-NMR: 8.6–8.13 (m,2), 7.5–7.23 (m,1), 6.38 (s,1), 3.57 (s,3), 3.27 (m,2), 2.73 (m,2), 2.3 (s,3), 1.83–1.0 (m,4).

(g) 3-(2'-Methoxy-2'-p-tolyl-ethenyl)-dihydro-2(3H)-furanon (XIV)

Fp. 54–56°C. IR (in CS₂): 1780vs. ¹H-NMR: 7.1 (m,4), 5.1 (d,³J(H,H) 9 Hz,1), 3.87–3.4 (m,3), 3.35 (s,3), 2.1 (s,3), 1.95–1.06 (m,2).

(h) 3-(2'-Methoxy-2'-p-tolyl-ethenyl)-tetrahydro-2(2H)-pyranon (XV)

Fp. 40°C. IR (in KBr): 1740vs,br. ¹H-NMR: 7.15 (m,4), 5.4 (d,³J(H,H) 9 Hz,1), 3.63 (m,3), 3.32 (s,3) 2.08 (s,3), 1.45–0.83 (m,4).

(i) Pentacarbonyl(2-oxacyclohexyliden)chrom (XVI)

Fp. 42°C. IR (in Hexan): 2070m, 1987w, 1960s, 1947vs, 1135m. ¹H-NMR: 3.42 (m,2), 2.75 (m,2), 0.63 (m,4).

(j) Tricarbonyl[(2'-hydroxyethyl)-4-methoxy-5,6-dimethyl-1-phenol]chrom (XVIII)

IR (in CS₂): 1953vs, 1875s,br. ¹H-NMR: 4.46 (s,1), 3.77–3.12 (m,2), 3.08 (s,3), 2.66–2.12 (m,2), 2.10 (s,3), 2.03 (s,3).

(k) 3-[2'-Methoxy-2'-(1,4-dimethoxy-2-naphthyl)-ethenyl]-dihydro-2(3H)-furanon (XX)

Fp. 124°C. IR (in CS₂): 1770s. ¹H-NMR: 8.57–8.1 (m,2), 7.53–7.2 (m,2), 6.68 (s,1), 5.28 (d,³J(H,H) 9 Hz,1), 3.84–3.05 (m,3), 3.83 (s,3), 3.45 (s,3), 3.40 (s,3), 1.65–1.37 (m,2).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 K.H. Dötz und J. Mühlemeier, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 929; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 2023.
- 2 K.H. Dötz und R. Dietz, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1555.
- 3 K.H. Dötz und W. Kuhn, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C78.
- 4 K.H. Dötz und R. Dietz, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) C55.
- 5 K.H. Dötz, R. Dietz und D. Neugebauer, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1486.
- 6 Übersichten: (a) K.H. Dötz, *Pure Appl. Chem.*, 55 (1983) 1689; (b) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587.
- 7 K.H. Dötz und B. Fügen-Köster, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1449.
- 8 U. Schubert und K.H. Dötz, *Cryst. Struct. Commun.*, 8 (1979) 989.
- 9 A. Yamashita und T.A. Scahill, *Tetrahedr. Lett.*, 23 (1982) 3765.
- 10 Für eine neuere Diskussion des Reaktionsmechanismus siehe: J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 415.
- 11 K.H. Dötz und W. Sturm, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 12 E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon und T. Clerc, *Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, Springer Verlag, Berlin, 1981.
- 13 Zum Vergleich mit $^1\text{H-NMR}$ -Daten ähnlicher Strukturelemente siehe: T. Fujita, K. Suga, S. Watanabe, Y. Taguchi und K. Sakurai, *J. Jap. Oil Chem. Soc.*, 25(8) (1976) 480.
- 14 C.P. Casey und R.L. Anderson, *J. Organomet. Chem.*, 73 (1974) C28.