

VINYLKETENE

VI *. [2 + 2]CYCLOADDITION AN SILYLVINYLKETENE: KONKURRIERENDE ADDITION VON INAMINEN AN DIE KETEN-C=C- UND DIE KETEN-C=O-BINDUNG

KARL HEINZ DÖTZ*, JOCHEN MÜHLEMEIER und BARBARA TRENKLE

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

(Eingegangen den 13. Dezember 1984)

Summary

Alcohols and amines react with silyl vinyl ketenes to give esters and amides. Ynamines undergo a primary competing addition across the ketene C=C and the ketene C=O bond. A sequence of cycloaddition and ring-opening reactions finally leads to bicyclo[3.1.0]hexenones, cyclohexadienones and allenic amides.

Zusammenfassung

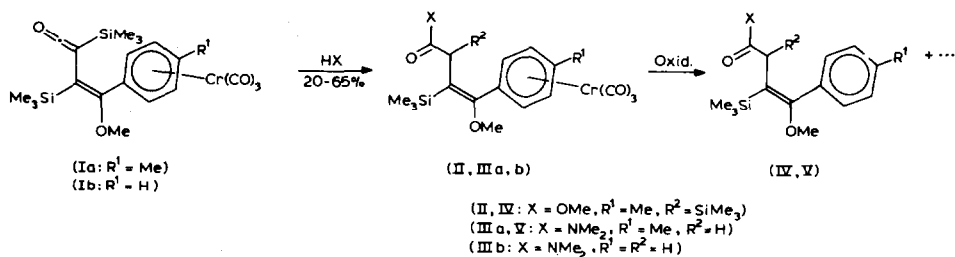
Alkohole und Amine reagieren mit Silylvinylnketenen zu Estern und Amidien. Inamine werden primär in Konkurrenz an die Ketene-C=C- und die Ketene-C=O-Bindung addiert. Über eine Folge von Cycloadditions- und Ringöffnungsreaktionen werden schliesslich Bicyclo[3.1.0]hexenone, Cyclohexadienone und Allencarbon-säureamide erhalten.

Ketene sind sowohl zu einer Addition von Nucleophilen als auch zu [2 + 2]-Cycloadditionen befähigt [2]. Dabei reagiert meist die C=C-Doppelbindung; eine Beteiligung der C=O-Bindung wird dagegen nur selten beobachtet [3]. Vinylketene weisen eine zusätzliche Doppelbindung auf. Während die Stammverbindungen aufgrund ihrer Thermolabilität meist in situ erzeugt werden müssen, sind silylsubstituierte Vertreter dieser Verbindungsklasse, wie sich durch die Kopf-Schwanz-Addition eines Carben- und eines Carbonylliganden an Silylalkyne zugänglich sind [4,5], isolierbar und gut zu handhaben. Im folgenden wird über ihr Additions- und Cycloadditionsverhalten berichtet.

* V. Mitteilung siehe Lit. 1.

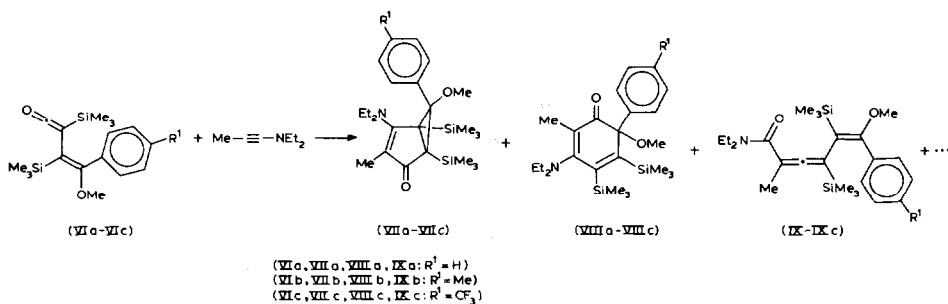
Addition von Alkoholen und Aminen

Die Addition von Nucleophilen an das chrom-koordinierte Vinylketen I wird erwartungsgemäss durch die Silylsubstitution erschwert. So erfordert die Bildung des Methylesters II ein mehrstündiges Erwärmen in Methanol. Stärkere Nucleophile wie Dialkylamine reagieren bereits bei Raumtemperatur. Die Addition zum Säureamid III ist dabei von einer Entsilierung in α -Stellung begleitet. In Lösung wird bei Zutritt von Luft das Tricarbonylchrom-Fragment vollständig abgespalten, so dass man die metall-freien Carboxylderivate IV und V erhält.



Cycloaddition an die Keten-C=C- versus Keten-C=O-Bindung

Im Gegensatz zu Enolethern und Enaminen reagiert 1-Diethylaminopropin mit den Silylvinylketenen VIa–VIc bereitwillig unter Cycloaddition. Als Hauptprodukte erhält man stets die Bicyclo[3.1.0]hexenone VIIa–VIIc. Die Bildung des bicyclischen Systems erfolgt stereospezifisch: Von den möglichen *endo*/*exo*-Isomeren lassen sich nur die *endo*-Aryl-Verbindungen isolieren, deren Stereochemie anhand einer Röntgenstrukturanalyse des Trifluormethyl-Derivats VIIc gesichert ist [6]. Neben den Bicyclen entstehen auch die *o*-Chinolether VIIIa–VIIIc und die Allencarbonsäureamide IXa–IXc, wobei ein ungefähres Mengenverhältnis von VII/VIII/IX = 3/1/1 beobachtet wird.



Die Produkte lassen sich durch Dickschichtchromatographie trennen und – mit Ausnahme des *o*-Chinolethers VIIIc, der unter diesen Bedingungen in den Bicyclus VIIc umgelagert wird – isolieren. Sie sind durch IR- und NMR-Spektren eindeutig charakterisiert. So weisen die Bicyclohexenone VII und die *o*-Chinolether VIII eine aufgrund der Aminoenon-Struktur beträchtlich langwellig verschobene $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorption bei 1575–1585 cm^{-1} auf. Bei den Allencarbonsäureamiden tritt neben den Amidbanden (ca. 1630 und 1660 cm^{-1}) die $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ -Absorption bei 1928 cm^{-1}

auf. Die Strukturzuordnung wird ferner durch die ^{13}C -NMR-Spektren bestätigt, die in Tabelle 1 zusammengefasst sind.

Die Bildung der drei Reaktionsprodukte lässt auf eine konkurrierende Addition des Inamins an die Ketenfunktion schließen [7,8] (Schema 1). Die Addition an die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung führt zum Vinylcyclobutenon, das zum Dienylketen öffnet. Diese Verbindungsklasse, die bereits früher aus Cyclohexadienonen photochemisch erzeugt

SCHEMA 1

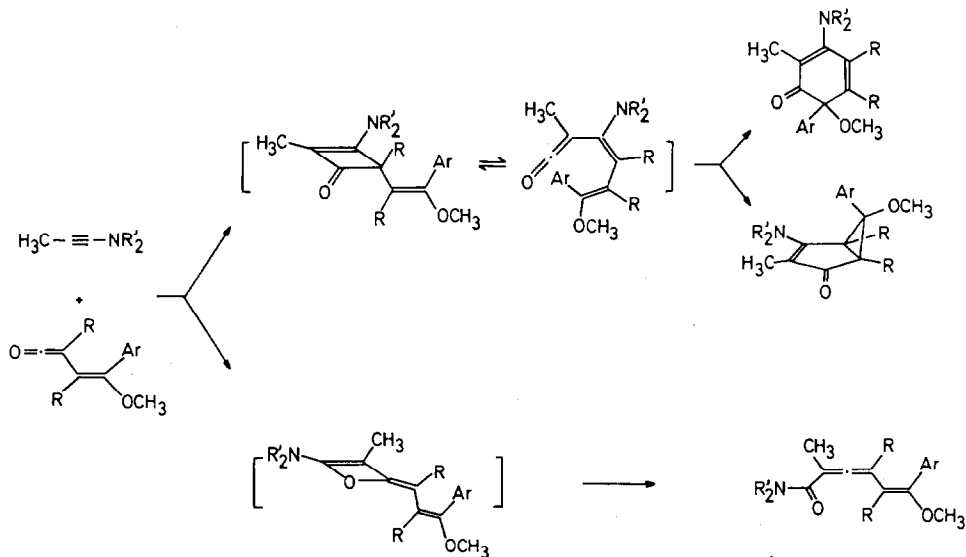


TABELLE 1

^{13}C -NMR-SPEKTREN VON VIIa–VIIc, VIIIa UND IXa (in Benzen-*d*₆, rel. int TMS in δ ppm)

	VIIa	VIIb ^a	VIIc	VIIIa	IXa
C(1)	{ 42.5	{ 42.7	{ 42.6	189.8	168.1
C(5)	{ 39.9	{ 40.0	{ 40.2	{ 166.8	100.3
C(3)	119.5	119.4	119.6	{ 162.1	203.8
C(2)	205.3	205.4	205.0	120.7	117.5
C(4)	174.5	174.6	174.3	154.3	90.6
C(6)	92.2	92.2	91.0	85.9	160.7
C(1')	136.2	137.4	140.8	141.3	136.0
C(2'–6')	{ 130.4 128.2	{ 130.5 133.1	{ 130.8 125.2 125.0	^b	{ 130.4 128.6 128.2
OCH ₃	55.6	55.5	55.7	51.8	57.4
NCH ₂	43.9	43.9	43.9	45.0	41.6
NCH ₂ CH ₃	12.7	12.8	12.6	{ 13.7	14.3
=CCH ₃	10.3	10.3	10.1	{ 13.4	16.4
	3.4	3.5	3.4	4.1	0.7
Si(CH ₃) ₃	2.8	2.9	2.7	3.9	-0.3

^a Ar-CH₃: 21.0. ^b Nicht eindeutig zuzuordnen.

wurde [9,10], kann durch einen 1,6-Ringschluss in den *o*-Chinolether oder unter 1,5-Cyclisierung stereospezifisch in das *endo*-Aryl-Bicyclohexenon übergehen. Mit der Cyclobutenon-Bildung konkurriert die [2 + 2]Cycloaddition des Inamins an die C=O-Bindung zum Oxet, das unter Ringöffnung das Allencarbonsäureamid liefert. Eine Dienaktivität in Diels–Alder-Reaktionen, wie sie für Silylvinyllketen bekannt ist [11], wird bei den Verbindungen VI nicht beobachtet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden, soweit Metall-Komplexe vorlagen, unter Schutzgas mit getrockneten, N₂-gesättigten Lösungsmitteln ausgeführt. Zur Chromatographie dienten Kieselgel (Fa. Merck, Typ 60, Korngrösse 0.02–0.2 mm) bzw. PSC-Fertigplatten (Fa. Merck, Kieselgel 60F-254). IR-Spektren: Perkin–Elmer Modell 21, Modell 283B, Modell 577. NMR-Spektren: Varian EM 360 und JEOL FX 90 Q. Massenspektren: Varian MAT 311A.

Tricarbonyl[4-methoxy-2,3-bis(trimethylsilyl)-4-p-tolyl-3-butensäuremethylester]-chrom(0) (II) und 4-Methoxy-2,3-bis(trimethylsilyl)-4-p-tolyl-3-butensäuremethylester (IV)

Eine Lösung von 0.59 g (1.8 mmol) Tricarbonyl[4-methoxy-2,3-bis(trimethylsilyl)-4-*p*-tolyl-buta-1,3-dien-1-on]chrom(0) (Ia) in 7 ml Methanol wird 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels chromatographiert man den öligen Rückstand an Kieselgel. Mit Methylenchlorid/Pentan (1/1) bzw. mit Methylenchlorid werden der freie Ester IV bzw. der Komplex II eluiert. Durch Stehenlassen einer Lösung von II in Aceton an der Luft tritt eine vollständige Metallabspaltung ein. Ausbeute an IV 0.31 g (47% bez. auf Ia).

II: IR (n-Hexan): 1980s, 1914s, 1739s.

IV: Mol.-Masse massenspektrometrisch 364. C₁₉H₃₂O₃Si₂ Mol.-Masse 364.6. IR (n-Hexan): 1736s. ¹H-NMR (Aceton-*d*₆): 7.35 (m,2), 7.15 (m,2), 3.59 (s,3), 3.27 (s,1), 3.23 (s,3), 2.37 (s,3), 0.23 (s,9), 0.06 (s,9).

Tricarbonyl(4-methoxy-3-trimethylsilyl-4-p-tolyl-3-butensäuredimethylamid)chrom(0) (IIIa) und 4-Methoxy-3-trimethylsilyl-4-p-tolyl-3-butensäuredimethylamid (V)

Eine Lösung von 0.59 g (1.8 mmol) Tricarbonyl[4-methoxy-2,3-bis(trimethylsilyl)-4-*p*-tolyl-buta-1,3-dien-1-on]chrom(0) (Ia) und 1 ml (15 mmol) Dimethylamin in 7 ml Ether wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Um Aminverluste zu vermeiden, wird ein auf –30°C gehaltener Rückflusskühler verwendet. Nach Chromatographie an Kieselgel (Methylenchlorid/Pentan 1/3) eluiert man mit Ether eine braunrote Zone, die den Komplex IIIa enthält. Stehenlassen einer Lösung von IIIa in Aceton an der Luft liefert das metall-freie Amid Va. Ausbeute 0.38 g (69% bez. auf Ia).

IIIa: IR (n-Hexan): 1976s, 1910s, 1901s, 1667s.

V: Mol.-Masse massenspektrometrisch 305. C₁₇H₂₇NO₂Si Mol.-Masse 305.5. IR (n-Hexan): 1667s. ¹H-NMR (Aceton-*d*₆): 7.27 (s,4), 3.27 (s,3), 2.99 (s,2), 2.87 (s,6), 2.35 (s,3), 0.12 (s,9).

Tricarbonyl(4-methoxy-3-trimethylsilyl-4-phenyl-3-butensäurediethylamid)chrom(0) (IIIb)

Wie vorstehend beschrieben, werden 0.50 g (1.1 mmol) Tricarbonyl[4-methoxy-2,3-bis(trimethylsilyl)-4-phenyl-buta-1,3-dien-1-on]chrom(0) in 10 ml Ether mit 1 ml

(9.7 mmol) Diethylamin umgesetzt. Die chromatographische Aufarbeitung liefert gelbe Kristalle von Schmp. 111°C. Ausbeute 0.36 g (72% bez. auf Ib). (Gef.: C, 55.64; H, 6.37; Cr, 11.38; N, 2.98, Si, 6.40. Mol.-Masse massenspektrometrisch 455. $C_{21}H_{29}CrNO_5Si$ ber.: C, 55.37; H, 6.42; Cr, 11.41; N, 3.08; Si, 6.16%, Mol.-Masse 455.5). IR: 1982s, 1915s (n-Hexan); 1640 (KBr). 1H -NMR (Aceton- d_6): 5.77 (m,5), 3.77 (s, 2), 3.47 (s,3), 3.45 (m,4), 1.13 (m,6), 0.03 (s,9).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Bicyclohexenone VIIa–VIIc, o-Chinolether VIIIa–VIIIc und Allencarbonsäureamide IXa–IXc

Eine Lösung von 3 mmol Vinylketen VIa–VIc in 15 ml Hexan wird mit 0.83 ml (6 mmol) 1-Diethylaminopropin versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend filtriert man über eine 4 cm hohe Schicht Kieselgel und eluiert mit Methylenchlorid. Das nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende gelbe, teilweise erstarrende Öl wird durch präparative Schichtchromatographie mit Ether/Pentan (1/6) aufgearbeitet. In abnehmender Wanderungsgeschwindigkeit lassen sich der o-Chinolether VIIIa–VIIIc (gelbe Zone), das Bicyclohexenon VIIa–VIIc (farblose Zone) und das Allencarbonsäureamid IXa–IXc (farblose Zone) auftrennen. Die Bicyclen werden aus Pentan in Form farbloser Kristalle erhalten; die übrigen Produkte fallen ölig an und kristallisieren schlecht. Gesamtausbeute 44–51% (bez. auf VIa–VIc).

4-Diethylamino-6-methoxy-3-methyl-6-endo-phenyl-1,5-bis(trimethylsilyl)-bicyclo-[3.1.0]hex-3-en-2-on (VIIa)

Schmp. 115°C. Mol.-Masse massenspektrometrisch 429. $C_{24}H_{39}NO_2Si_2$, Mol.-Masse 429.7. IR (KBr): 1658sh, 1646m, 1575s. 1H -NMR (Benzen- d_6): 7.43 (m,2), 6.95 (m,3), 2.88 (m,4), 2.83 (s,3), 1.60 (s,3), 0.67 (s,9), 0.44 (t,6), 0.43 (s,9).

3-Diethylamino-6-methoxy-2-methyl-6-phenyl-4,5-bis(trimethylsilyl)-cyclohexa-2,4-dien-1-on (VIIIb)

Mol.-Masse massenspektrometrisch 429. $C_{24}H_{39}NO_2Si_2$, 429.8. IR (KBr): 1628m, 1600s, 1582vs, 1560sh. 1H -NMR (Benzen- d_6): 7.35 (m,2), 7.06 (m,3), 3.04 (s,3), 2.,85 (m,4), 1.98 (s,3), 0.57 (s,9), 0.48 (t,6), 0.09 (s,9).

6-Methoxy-2-methyl-6-phenyl-4,5-bis(trimethylsilyl)-hexa-2,3,5-Z-trien-carbon-säure-diethylamid (IXb)

Mol.-Masse massenspektrometrisch 429. $C_{24}H_{39}NO_2Si_2$, Mol.-Masse 429.8. IR (KBr): 1928s, 1655sh, 1630vs, 1590s, 1572m, 1490m. 1H -NMR (Benzen- d_6): 7.38 (m,2), 7.12 (m,3), 3.34 (m,4), 3.12 (s,3), 1.89 (s,3), 1.03 (t,6), 0.34 (s,9), –0.11 (s,9).

4-Diethylamino-6-methoxy-3-methyl-6-endo-p-tolyl-1,5-bis(trimethylsilyl)-bicyclo-[3.1.0]hex-3-en-2-on (VIIb)

Schmp. 100°C. Gef.: C, 67.81, H, 9.46; N, 3.01; Si, 11.90. Mol.-Masse massenspektrometrisch 443. $C_{25}H_{41}NO_2Si_2$ ber.: C, 67.66; H, 9.31; N, 3.16; Si, 12.66%. Mol.-Masse 443.7. IR (KBr): 1657sh, 1648m, 1575s. 1H -NMR (Benzen- d_6): 7.37 (m,2), 6.80 (m,2), 2.90 (m,4), 2.85 (s,3), 2.02 (s,3), 1.60 (s,3), 0.68 (s,9), 0.47 (t,6), 0.43 (s,9).

3-Diethylamino-6-methoxy-2-methyl-6-p-tolyl-4,5-bis(trimethylsilyl)-cyclohexa-2,4-dien-1-on (VIIIb)

Mol.-Masse massenspektrometrisch 443. $C_{25}H_{41}NO_2Si_2$, Mol.-Masse 443.7. IR (KBr): 1627m, 1597vs, 1575vs, 1560sh. 1H -NMR (Aceton- d_6): 7.17 (m,4), 3.23 (s,3), 3.10 (m,4), 2.28 (s,3), 1.80 (s,3), 0.70 (t,6), 0.27 (s,9), -0.03 (s,9).

6-Methoxy-2-methyl-6-p-tolyl-4,5-bis(trimethylsilyl)-hexa-2,3,5-Z-triencarbon-säure-diethylamid (IXb)

Mol.-Masse massenspektrometrisch 433. $C_{25}H_{41}NO_2Si_2$, Mol.-Masse 443.7. IR (KBr): 1928s, 1660m, 1630vs, 1590m, 1565w, 1505m. 1H -NMR (Benzen- d_6): 7.40 (m,2), 6.80 (m,2), 3.13 (s,3), 3.10 (m,4), 2.07 (s,3), 1.97 (s,3), 1.00 (t,6), 0.43 (s,9), -0.06 (s,9).

4-Diethylamino-6-methoxy-3-methyl-6-endo-p-trifluormethylphenyl-1,5-bis(trimethylsilyl)-bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on (VIIc)

Schmp. 122°C. Gef.: C, 60.22; H, 7.76; N, 2.68; Si, 10.50. Mol.-Masse massenspektrometrisch 497. $C_{25}H_{38}F_3NO_2Si_2$ ber.: C, 60.33; H, 7.70; N, 2.81; Si, 11.28%. Mol.-Masse 497.7. IR (KBr): 1656sh, 1646m, 1585s. 1H -NMR (Benzen- d_6): 7.27 (m,4), 2.77 (m,4), 2.70 (s,3), 1.53 (s,3), 0.64 (s,9), 0.32 (t,6), 0.37 (s,9).

6-Methoxy-2-methyl-6-p-trifluormethylphenyl-4,5-bis(trimethylsilyl)-hexa-2,3,5-Z-triencarbon-säure-diethylamid (IXc)

Mol.-Masse massenspektrometrisch 497. $C_{25}H_{38}F_3NO_2Si_2$, Mol.-Masse 497.7. IR (KBr): 1928m, 1660s, 1630vs, 1595s, 1570sh, 1510m. 1H -NMR (Benzen- d_6): 7.33 (m,4), 3.23 (m,4), 2.98 (s,3), 1.87 (s,3), 0.96 (t,6), 0.33 (s,9), -0.17 (s,9).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Dr. W. Ehrenreich für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.

Literatur

- 1 K.H. Dötz und W. Sturm, *J. Organomet. Chem.*, 285 (1985) 205.
- 2 Übersichten: (a) Houben-Weyl-Müller (Hrsg.), *Methoden der organischen Chemie*, Bd. IV/7, S. 53 ff; (b) S. Patai (Hrsg.), *The chemistry of ketenes, allenes and related compounds*, parts 1 and 2, Wiley, Chichester 1980.
- 3 L. Ghosez und M.J. O'Donell in A.P. Marchand und R.E. Lehr (Hrsg.), *Pericyclic Reactions*, Vol. II, Academic Press, New York 1974.
- 4 K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 954.
- 5 K.H. Dötz und B. Fügen-Köster, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1449.
- 6 K.H. Dötz, B. Trenkle und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 287.
- 7 M. Delaunois und L. Ghosez, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 72.
- 8 (a) G. Himbert, *Liebigs Ann. Chem.*, (1979) 829 und darin zitierte weitere Literatur; (b) G. Himbert und L. Henn, *Liebigs Ann. Chem.*, (1984) 1358.
- 9 Übersicht: G. Quinkert in W. Bartmann und E. Winterfeldt (Hrsg.), *Stereoselective Synthesis of Natural Products*, Proceedings of the 7th Workshop Conference Hoechst, Excerpta Medica, Amsterdam 1978.
- 10 Vgl. W.J. Seifert, H. Perst und W. Dannenberg, *Tetr. Lett.*, (1973) 4999.
- 11 R.L. Danheiser und H. Sard, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 4810.