

Preliminary communication

REAKTIONEN VON KOMPLEXLIGANDEN

XXV\*. [4+2]CYCLOADDITION AN ALKINYLCARBENKOMPLEXEN

KARL HEINZ DÖTZ\* und WERNER KUHN

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

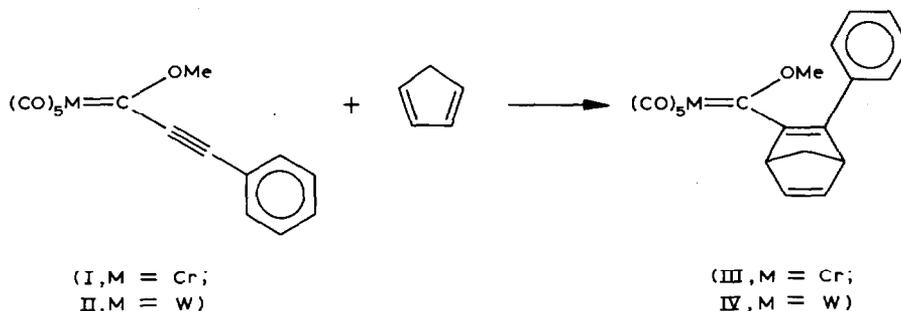
(Eingegangen den 20. Februar 1985)

Summary

Upon reaction with cyclopentadiene pentacarbonyl[*methoxy(phenylethynyl)*-carbene] complexes of chromium and tungsten undergo Diels—Alder type cycloaddition to give norbornadienylcarbene complexes.

Carbenkomplexe des Fischer-Typs eignen sich als Synthone in der Naturstoffsynthese, wie anhand der Darstellung einiger Vitamine und Antibiotica gezeigt wurde [2]. Diese Arbeit soll nun Aufschluss darüber geben, ob Carbenliganden auch als Dienophilkomponente der [4+2]Cycloaddition (Diels—Alder Reaktion) [3] herangezogen werden können. Diese Reaktion gewinnt wegen ihrer Produktselektivität in der organischen Synthese zunehmend an Bedeutung [4].

Die tiefgefärbten, kristallinen Alkynyl(methoxy)carbenkomplexe I und II [5] reagieren mit Cyclopentadien bei Raumtemperatur in kurzer Zeit und guten Ausbeuten zu den roten, kristallinen Diels—Alder Addukten III und IV [6].



\*XXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Mit dem Alkynyl(dimethylamino)carbenkomplex [7] lässt sich dagegen auch nach mehrstündigem Erhitzen auf 130°C im Autoklaven kein Cycloadditionsprodukt isolieren.

Die Dienophilie ungesättigter Carbenliganden ist insbesondere von elektronischen und sterischen Eigenschaften der Carbenliganden abhängig [3]. So wird die Cycloaddition bei der Substitution der Methoxygruppe in I durch die Dimethylaminogruppe, den besseren Donor, ebenso verhindert wie beim Ersatz der Alkynylfunktion durch die stärker abgeschirmte Doppelbindung im

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONSFREQUENZEN VON I–IV (in n-Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ )

	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$			
		$A_1$	$B_1$	$E$	$A_1$
I	2153w	2065m		1972vs	1957m(sh)
II	2153w	2071m		1963vs	1953m(sh)
III		2063m	1993w		1955vs
IV		2072m	1990w		1955vs

TABELLE 2

 $^1\text{H-NMR-SPEKTREN DER CARBENKOMPLEXE I–IV}$  (in Aceton- $d_6$ , rel. i. TMS in  $\delta$ (ppm))

	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{H}(5',6')$	OMe	$\text{H}(1')$	$\text{H}(4')$	$\text{H}(7')$
I	7.66(M, 5)		4.56(S, 3)			
II	7.74(M, 5)		4.51(S, 3)			
III		7.25(M, 7)	4.36(S, 3)	4.20(M, 1)	3.93(M, 1)	2.47(M, 1)
IV	7.32(M, 5)	7.12(M, 2)	4.38(S, 3)	4.17(M, 1)	3.98(M, 1)	2.10(M, 1) 2.43(M, 1) 2.07(M, 1)

TABELLE 3

 $^{13}\text{C-NMR-SPEKTREN DER CARBENKOMPLEXE I–IV}$  (in Aceton- $d_6$ , rel. i. TMS in  $\delta$ (ppm))

	C(Carben)	CO( <i>trans</i> )	CO( <i>cis</i> )	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$	C(5',6')	$\text{C}_6\text{H}_5$	C(7')	OCH <sub>3</sub>	C(1')	C(4')
I	315.1	226.0	216.9	137.3	92.5		133.7 133.2 130.0 120.9		67.6		
II	288.5	206.2	198.1 <sup>a</sup>	<sup>b</sup>	98.0		133.8 133.1 130.1 121.4		67.6		
III	352.8	225.1	216.9	158.0	144.6	143.6 142.0	135.5 129.3 128.6 127.8	68.8	67.2	57.1	55.1
IV	325.0	205.0	197.8 <sup>c</sup>	161.0	146.9	143.4 142.4	135.6 129.3 128.5 128.1	69.0	67.9	56.8	55.4

<sup>a</sup>  $J(\text{W}, \text{CO})$  128.2 Hz. <sup>b</sup> Nicht bestimmt. <sup>c</sup>  $J(\text{W}, \text{CO})$  127.4 Hz.

*E*-2-Butenylrest [8]. Der unsubstituierte Vinyligand reagiert hingegen bereitwillig [9]. Dieser Sachverhalt spiegelt die bekannte Analogie von Pentacarbonyl(alkoxy)carbenkomplexen und Estern wider [10]. Die spektroskopischen und analytischen Daten der Verbindungen I–IV sind in den Tabellen 1–4 zusammengefasst.

TABELLE 4

ANALYTISCHE DATEN VON I–IV

	Ausb. (% bez. auf)	Summenformel	Mol.Masse (Gef. <sup>a</sup> (ber.))	Analysen (Gef. (ber.)) (%)		
				C	H	M Cr oder W
I <sup>b</sup>	49 ( <sup>f</sup> )	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> CrO <sub>6</sub>	336 (336.22)	53.71 (53.58)	2.40 (2.40)	15.36 (15.46)
II <sup>c</sup>	51 ( <sup>f</sup> )	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> W	468 <sup>g</sup> (468.08)	38.51 (38.49)	1.74 (1.72)	39.46 (39.70)
III <sup>d</sup>	59 (I)	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> CrO <sub>6</sub>	402 (402.33)	60.03 (59.71)	3.71 (3.51)	12.52 (12.92)
IV <sup>e</sup>	57 (II)	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> W	534 <sup>g</sup> (534.18)	44.68 (44.97)	2.72 (2.64)	34.40 (34.42)

<sup>a</sup> Massenspektrometrisch. <sup>b</sup> Pentacarbonyl[methoxy(phenylethynyl)carben]chrom(0). <sup>c</sup> Pentacarbonyl[methoxy(phenylethynyl)carben]wolfram(0). <sup>d</sup> Pentacarbonyl[methoxy(3'-phenyl-2'-norbornadienyl)carben]chrom(0). <sup>e</sup> Pentacarbonyl[methoxy(3'-phenyl-2'-norbornadienyl)carben]wolfram(0). <sup>f</sup> Lithiumphenylacetylid. <sup>g</sup> Bezogen auf <sup>184</sup>W.

### Präparative Vorschriften und Charakterisierung der Produkte

Alle Arbeiten werden in N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit trockenen, N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

*Darstellung der Alkynyl(methoxy)carben-Komplexe I und II (vgl. [5]).* Zur äquimolaren Menge Phenylacetylen in Et<sub>2</sub>O (10 mmol/10 ml) wird bei -78°C n-Butyllithium in Hexan getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 1-stündiger Nachreaktion wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das Produkt solange mit Hexan gewaschen, bis farbloses, n-Butyllithium-freies Lithiumphenylacetylid erhalten wird (Ausbeute 80%). Die in Et<sub>2</sub>O suspendierte Lithiumverbindung (10 mmol/20 ml) wird bei -60°C zur äquimolaren Menge M(CO)<sub>6</sub> in Et<sub>2</sub>O (10 mmol/10 ml) zugetropft, wobei zur besseren Löslichkeit ca. 10 Vol% THF zugegeben werden. Nach 2-stündiger Nachreaktion bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen, der orangegelbe, feste Rückstand bei -60°C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mmol/50 ml) aufgenommen und mit der 1.5fach molaren Menge an Me<sub>3</sub>OBf<sub>4</sub> versetzt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur und halbstündiger Nachreaktion wird die jetzt tiefviolette (M = Cr) bzw. schwarzbraune (M = W) Lösung vom Lösungsmittel befreit und das Produkt an Kieselgel bei -30°C mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4/1) chromatographiert, wobei die Produkte I und II als kristalline Feststoffe erhalten werden.

*Darstellung der Cycloaddukte III und IV.* Bei -60°C wird der Carbenkomplex I oder II in frisch vorbereitetem Cyclopentadien [11] (0.5 mmol/5 ml) gelöst und unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur 1–2 h gerührt, wobei eine Farbaufhellung nach rot den Ablauf der Reaktion anzeigt. Säulen-

chromatographie an Kieselgel bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  (10/1) liefert III und IV als rote, kristalline Feststoffe.

**Dank.** Wir danken Herrn Priv.Do. Dr. H.G. Alt, Universität Bayreuth, für die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 K.H. Dötz, J. Mühlemeier, U. Schubert und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 187.
- 2 Neuere Übersicht: K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587.
- 3 Übersicht: H. Wollweber, *Diels—Alder-Reaktion*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1972.
- 4 Neuere Übersicht: W. Oppolzer, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 876.
- 5 E.O. Fischer und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 35 (1972) C47.
- 6 Nach Abschluss dieser Arbeit wurde auch von anderer Seite über ähnliche Cycloadditionen berichtet: W.D. Wulff und D.C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 7565.
- 7 E.O. Fischer und H.J. Kalder, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 57.
- 8 K.H. Dötz, W. Kuhn und K. Ackermann, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1351.
- 9 W.D. Wulf und D.C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6726.
- 10 Übersicht: K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 11 G.A. Perkins und A.O. Cruz, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 517.