

Preliminary communication

VITAMIN-SYNTHESEN MIT CARBEN-KOMPLEXEN

IV*. CHROM(0)-INDUZIERTE CYCLISIERUNG VON ALKINEN, ALKOXY(VINYL)CARBENEN UND KOHLENMONOXID ZU TRICARBONYL(BENZOHYDROCHINON)CHROM-KOMPLEXEN

KARL HEINZ DÖTZ* und WERNER KUHN

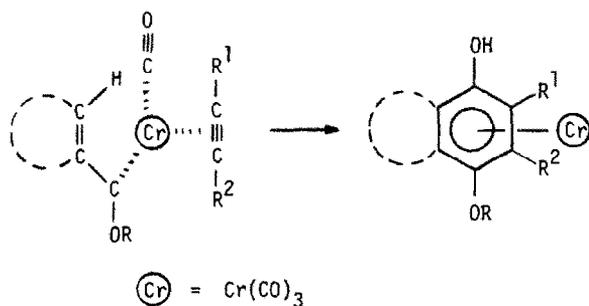
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching (Deutschland)

(Eingegangen den 1. Juni 1983)

Summary

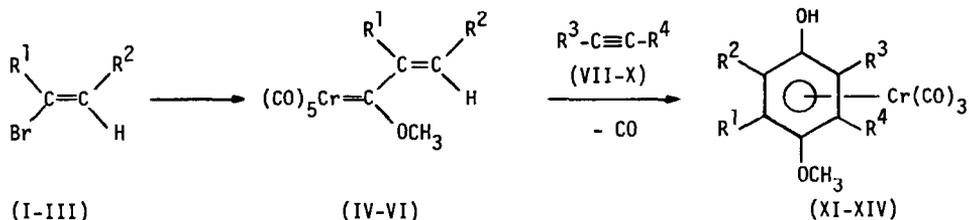
Pentacarbonyl[alkenyl(methoxy)carbene]chromium complexes react with alkynes to yield tricarbonyl(1,4-hydroquinonemonomethylether)chromium complexes.

Die Verknüpfung von chrom-koordinierten Carben- und Carbonylliganden mit Alkinen führt in Abhängigkeit von Carbenligand, Alkinkomponente und Reaktionsbedingungen zu Naphthol-, Inden-, Furan-, Cyclobutenon- und Vinylketen-Derivaten [2–6]. Wir haben die Benzoanellierung von Phenylcarben-Liganden, die bereits zur Darstellung von Vitaminen der K-Reihe [7] und von naphthochinoiden Antibiotika [8] herangezogen wurde, auf die Synthese von Vitamin E ausgedehnt und berichten nun über den Einbau von Vinylcarben-Liganden in das Benzohydrochinon-Gerüst.



*III. Mitteilung siehe Ref. 1.

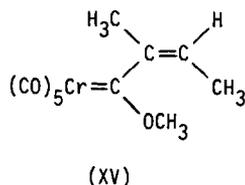
Die Pentacarbonyl[alkenyl(methoxy)carben]chrom-Komplexe IV–VI, die stereospezifisch aus den 2-Bromalkenen I–III dargestellt werden [1], reagieren bei gelindem Erwärmen in *t*-Butylmethylether mit den Alkinen VII–X zu den Tricarbonyl(1,4-hydrochinon-monomethylether)-Komplexen XI–XIV.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
I , IV, VII , XI	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
II , V , VIII, XII	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	H
II , V , IX , XIIIa(b)	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇ (CH ₃)	CH ₃ (n-C ₃ H ₇)
III, VI, X , XIV	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

Die Regioselektivität des Alkineinbaus nimmt von 1-Alkinen zu 2-Alkinen hin ab [9]: Ausgehend von 1-Pentin (VIII) wurde ausschliesslich die Bildung des Regioisomeren XII beobachtet, in dem der Alkylrest in 2-Stellung erscheint. Dagegen erhält man mit 2-Hexin (IX) die beiden Regioisomeren XIIIa und b im Verhältnis 4/1. Diese Befunde, die dem bei der Anellierung von Phenylcarben-Liganden festgestellten Trend entsprechen [10], deuten darauf hin, dass auch hier die Regioselektivität in erster Linie von sterischen Belangen kontrolliert ist.

Mechanistische Untersuchungen legten nahe, dass die Hydrochinon-Bildung über Tetracarbonyl-Alkin-Carben- und Vinylketen-Komplex-Zwischenstufen verläuft [6,11,12]. In diesem Zusammenhang erscheint bemerkenswert, dass auch der *Z*-Butenylcarben-Komplex XV mit 2-Hexin (IX) zum Hydrochinon-Komplex XIII reagiert.



Dabei konnte ausgeschlossen werden, dass unter den Reaktionsbedingungen eine *E/Z*-Isomerisierung innerhalb des Alkenylliganden erfolgt. Dagegen ist eine Konfigurationsänderung von Alkenen als Folge einer Koordination an Übergangsmetalle wohlbekannt. Der experimentelle Befund ist somit gut mit der Vorstellung vereinbar, dass die Verknüpfung von Alkin-, Carben- und Kohlenmonoxid-Komponente in der Koordinationssphäre von Chrom(0) erfolgt [6].

Präparative Vorschrift und Charakterisierung der Produkte

Alle Arbeiten sind unter N₂-Schutz mit getrockneten, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen.

Zu einer Lösung von 5.0 mmol Carben-Komplex IV—VI in 25 ml t-Butylmethylether gibt man 6.0 mmol Alkin VII—X und erwärmt 2—4 h auf 40—60°C. Die Chromatographie an Kieselgel bei -20°C mit Pentan/Methylenchlorid, Methylenchlorid und Methylenchlorid/Ether liefert die Hydrochinon-Komplexe XI—XIV als gelbe Feststoffe bzw. Öle. Von den Verbindungen XII und XIV konnten wegen unvollständiger Abtrennung des durch Zersetzung entstandenen unkoordinierten Hydrochinons keine befriedigenden Analysenwerte erhalten werden.

Tricarbonyl(4-methoxy-2,3,5-trimethyl-phenol)chrom (XI). Gelbe Kristalle, Schmp. 165—166°C. Ausb. 68% (bez. auf IV). (Gef.: C, 51.67; H, 4.85; Cr, 16.74; O, 26.22, Mol.-Masse massenspektrometrisch 302. C₁₃H₁₄CrO₅ ber.: C, 51.66, H, 4.67; Cr, 17.20; O, 26.47%, Mol.-Masse 302.2). IR(KBr): 1955s, 1940s, 1855s cm⁻¹. ¹H-NMR (CD₃COCD₃): 9.17 (s, OH), 5.37 (s, H₆), 3.72 (s, OCH₃), 2.38 (s, CH₃), 2.27 (s, CH₃), 2.18 (s, CH₃).

Tricarbonyl(4-methoxy-5,6-dimethyl-2-propyl-phenol)chrom (XII). Gelbes Öl. Ausb. 75% (bez. auf V). (Gef.: Mol.-Masse massenspektrometrisch 330. C₁₅H₁₈CrO₅ ber.: Mol.-Masse 330.3). IR (n-C₆H₁₄): 1964s, 1890vs cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆): 4.55 (s, H₃), 3.63 (s, OH), 3.04 (s, OCH₃), 2.40 (m, Ar-CH₂-), 1.88 (s, CH₃), 1.82 (s, CH₃), 1.37 (m, -CH₂-), 0.76 (t, CH₃).

Tricarbonyl(4-methoxy-5,6-dimethyl-2,3-methyl-propyl-phenol)chrom (XIIIa, XIIIb). Gelbes Öl. Ausb. 65% (bez. auf V). (Gef.: C, 56.49; H, 5.78, Mol.-Masse massenspektrometrisch 344. C₁₆H₂₀CrO₅ ber.: C, 55.81; H, 5.85%, Mol.-Masse 344.3). IR (n-C₆H₁₄): 1963s, 1888vs cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆): XIIIa: 4.25 (br, OH), 3.20 (s, OCH₃), 2.23 (m, Ar-CH₂-), 2.01 (s, CH₃), 1.85 (s, CH₃), 1.66 (s, CH₃), 1.35 (m, -CH₂-), 0.75 (t, CH₃). XIIIb: 3.31 (s, OCH₃), sonst wie XIIIa.

Tricarbonyl(4-methoxy-2,3,6-triphenyl-phenol)chrom (XIV). Gelbe Kristalle, Schmp. 150—152°C. Ausb. 90% (bez. auf VI). (Gef.: Mol.-Masse massenspektrometrisch 488; C₂₈H₂₀CrO₅ ber.: Mol.-Masse 488.5). IR (n-C₆H₁₄): 1969s, 1904s, 1891s cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆): 6.70—7.80 (m, 3 C₆H₅), 5.36 (s, OH), 4.29 (s, H₅), 2.96 (s, OCH₃).

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

Literatur

- 1 K.H. Dötz, W. Kuhn und K. Ackermann, Z. Naturforsch., im Druck.
- 2 K.H. Dötz und R. Dietz, Chem. Ber., 110 (1977) 1555.
- 3 K.H. Dötz, R. Dietz, Ch. Kappenstein, D. Neugebauer und U. Schubert, Chem. Ber., 112 (1979) 3682.
- 4 K.H. Dötz, R. Dietz und D. Neugebauer, Chem. Ber., 112 (1979) 1486.
- 5 K.H. Dötz und R. Dietz, J. Organomet. Chem., 157 (1978) C55.
- 6 K.H. Dötz und B. Fügen-Köster, Chem. Ber., 113 (1980) 1449.
- 7 (a) K.H. Dötz und I. Pruskil, J. Organomet. Chem., 209 (1981) C4; (b) K.H. Dötz, I. Pruskil und J. Mühlemeier, Chem. Ber., 115 (1982) 1278.
- 8 M.F. Semmelhack, J.J. Bozell, T. Sato, W. Wulff, E. Spiess und A. Zask, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5850.
- 9 Während des Fortgangs dieser Arbeit wurde über die Regioselektivität am Beispiel des Styrylcarben-Komplexes berichtet: M.F. Semmelhack, Pure Appl. Chem., 53 (1981) 2379.
- 10 K.H. Dötz, J. Mühlemeier, U. Schubert und O. Orama, J. Organomet. Chem., 247 (1983) 187.
- 11 H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl und K.H. Dötz, Chem. Ber., 115 (1982) 1355.
- 12 A. Yamashita und T.A. Scahill, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 3765.