

Preliminary communication

Diazadiene als Steuerliganden in der homogenen Katalyse

**XIII*. Cocyclotetramerisierung zweier verschiedener Alkine
 über ein Palladacyclopentadien zu einem Cyclooctatetraen**

Heindirk tom Dieck*, Christina Munz und Christiane Müller

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000
 Hamburg 13 (F.R.G.)*

(Eingegangen den 5. Februar 1987)

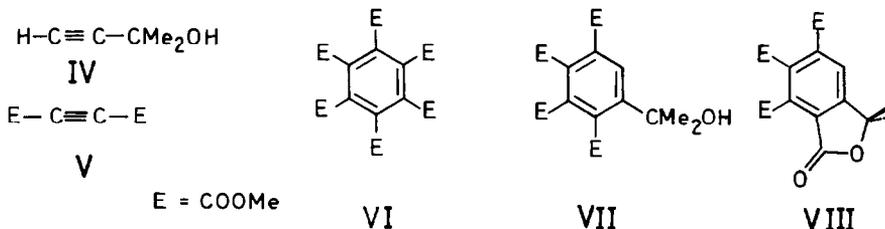
Abstract

The reaction of bis(dibenzylideneacetone)palladium with *N*-aryldiazadienes ($\text{dad} = \text{ArN}=\text{CR}'\text{CR}'=\text{NAr}$) in the presence of dialkylacetylene dicarboxylate V gives the dad-stabilized palladacyclopentadiene I. This complex is a precatalyst for the cyclotrimerization of V and other alkynes. With 3-methyl-1-butyne-3-ol IV and the diester V a 1/2-cyclotrimer is formed catalytically, which contains a γ -lactone ring resulting from intramolecular transesterification. No mellitic acid ester was formed in this experiment, nor was it formed in an analogous reaction with 1-trimethylsilyl-1-propyne-3-ol IX and V, which gave the corresponding 2(3*H*)-benzofuranone X (75%) together with a second product XI (25%). XI is a 1/3 cocyclotetramer of IX and V, again with a lactone ring fused to the cyclooctatetraene. XI is the first octa-substituted cyclooctatetraene formed catalytically from two different alkynes.

Ausgehend von Palladium(0)-Verbindungen wie etwa dem gut zugänglichen Bis(dibenzylidenacetone)palladium [2] werden mit *N*-Aryl-Diazadienen ($\text{ArN}=\text{CR}'\text{CR}'=\text{NAr}$) und Acetylendicarbonestern die Palladacyclopentadiene I erhalten [3]. Ein erster Vertreter dieser Verbindungsklasse wurde, wenn auch schlecht charakterisiert, bereits 1974 von Ito et al. [4] beschrieben. Im entsprechenden Diazadien-Nickel-System wird neben 1/1-Komplexen $[(\text{DADNi}(\eta^2\text{-Alkin}))(\text{II})]$ [5] auch eine "fly-over"-Struktur III gefunden [6], welche eine Vorstufe zu einer sehr selektiven Cyclotetramerisierung von 1-Alkinen zu entsprechenden tetrasubstituierten Cyclooctatetraenen darstellt [7]. Eine typische Reaktion für Metallacyclopentadiene ist die Ablösung des Dien-Fragments mit Alkenen oder Alkinen [8–10]. Die reduktive Eliminierung des C_4 -Bausteins ergibt formal die Produkte einer Diels–Alder-Reaktion.

* XII. Mitteilung siehe Ref. 1.

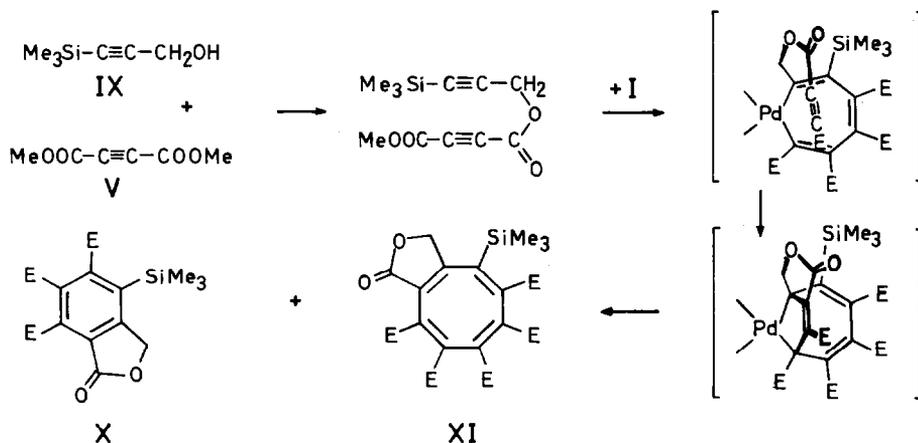
ist ein solches Muster ein besonders einfaches Indiz für die Achtringstruktur.



Das Auftreten eines Cyclooctatetraens aus der Cooligomerisation zweier verschiedener Alkine ist zugleich ein klares Indiz dafür, dass die Reaktion von Alkinen mit dem Palladacyclopentadien I keine Diels-Alder-Reaktion ist, sondern dass es sich um eine Einschlebungreaktion in die Pd-C-Bindung handelt. Da es in einem Gemisch von V und einem Alkinol nicht zur Bildung von Mellitsäureester kommt sondern zur Bildung der Cooligomeren, muss die bevorzugte Ablösung der Dienkomponente mit dem elektronenreicheren Alkin erfolgen, wie dies auch mit zahlreichen anderen Alkinen bei der Bildung gemischsubstituierter Benzole von uns gefunden wurde [3]. Das Einschlebungprodukt, ein Palladacycloheptatrien, kann dann leicht zum Achtring abreagieren, wenn das Alkinol bereits zu diesem Zeitpunkt infolge Umesterung in unmittelbarer Nachbarschaft zum Palladium ein weiteres Alkin als Reaktionspartner festhielt. Diese Deutung eröffnet eine Reihe neuer Synthesewege gemischsubstituierter Cyclooctatetraene durch vorherige Bildung von Estern aus Alkinolen und Estern der verschiedenen Acetylen-carbonsäuren. Entsprechende Untersuchungen führen wir zur Zeit aus.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff durchgeführt. IR-Spektren wurden mit den Geräten Perkin-Elmer 325 und 577 bzw. Pye Unicam SP 1100 als Film oder KBr-Pressling aufgenommen. NMR-Untersuchungen wurden mit Geräten Bruker WP80 SYFT und AM360 durchgeführt. Das Bis(dibenzylidenaceton)palladium



(Pd(dba)₂) wurde nach Literaturangaben [2] präpariert, ebenso das verwendete Diazadien [13] und das Alkin IX [14]. Die anderen Alkine sind käufliche Produkte.

Spiro-[biacetylbis(2,6-diisopropyl-phenylimin)]pallada-2,3,4,5-tetracarbomethoxycyclopenta-2,4-dien (I). Es werden 740 mg (1.3 mmol) Pd(dba)₂ mit 530 mg (1.3 mmol) des Diazadiens in 150 ml Aceton gegeben und bei Raumtemperatur unter Rühren 0.4 ml (2.8 mmol) V zugetropft, wobei sich die Farbe des Ansatzes von dunkelviolett nach braunorange ändert. Nach 3 h wird auf 25 ml eingeeengt und 12 h bei -20 °C belassen. Das orangerote Produkt wird aus Methylenchlorid/Diethylether umkristallisiert (675 mg, 67%). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.27 (br. s, 6H); 3.50 (s, COOCH₃, 6H); 3.16 (sept, CH (i-pr) 4H); 2.84 (s, COOCH₃, 6H); 1.99 (s, CH₃C=N, 6H); 1.45 und 1.08 ppm (je d, CH₃ (i-pr), je 12H) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 175.5 (C=N); 170.6, 164.2, 161.5 (COOMe bzw. C_{ipso}); 145.5, 142.6 (C-COOR); 138.9, 127.5, 124.2 (C_{arom}); 51.1, 51.0 (COOCH₃); 29.3 (CH (i-pr)); 24.1, 22.9 (CH₃ (i-pr)); 22.1 (CH₃-C=N) ppm.

3,3-Dimethyl-5,6,7-tris(carbomethoxy)-2(3H)benzofuranon (VIII). In 50 ml Toluol werden 160 mg (0.2 mmol) I mit 400 mg Methylbutinol (IV) bei 50 °C gerührt und langsam 2.2 ml (10 mmol) V zugetropft. Nach dem zwischenzeitlichen Auftreten eines Niederschlags und dessen Verschwinden bei Zugabe von V wird über Nacht weitergerührt. Nach Einengen zur Trockne wird an Kieselgel 60 mit n-Hexan/Ether (1/4) als Laufmittel vom Katalysator getrennt und eventuelle Produktgemische getrennt. VIII ist das einzige Produkt. IR (KBr): 1775 cm⁻¹ (ν(CO), s, scharf, Lacton); 1740 cm⁻¹ (ss, br, Ester). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.92 (s, H arom, 1H); 4.05, 3.97, 3.92 (s, OCH₃, je 3H); 1.75 (s, C-CH₃, 6H) ppm.

4-Trimethylsilyl-5,6,7-tris(carbomethoxy)-2(3H)benzofuranon (X) und 2,3,4,5,6-Pentakis(carbomethoxy)-7-trimethylsilyl-cyclooctatetraen-1,8-carbolacton (XI). Analog zur oben beschriebenen Reaktion wurden 160 mg I mit 640 mg (5 mmol) IX und 2.2 ml V 24 h bei 50 °C gerührt. Die säulenchromatographische Trennung der beiden Produkte erfolgte mit n-Hexan/Ether (1/7). Das Produktverhältnis von X zu XI betrug etwa 3/1. Es verblieb kein unumgesetzter Ester V.

X: IR (KBr): 1778–1725 cm⁻¹ (4 ν(CO)-Banden, ss). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 5.30 (s, CH₂, 2H); 3.96, 3.83, 3.82 (s, OCH₃, je 3H), 0.34 (s, SiCH₃, 9H) ppm.

XI: IR (KBr): 1783 cm⁻¹ (Lacton, ν(CO)), 1740–1725 cm⁻¹ (Ester ν(CO)). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 5.27, 5.16 (2d, AB-System CH₂, ²J 12 Hz); 3.97, 3.85, 3.82, 3.79, 3.64 (s, OCH₃, je 3 H); -0.16 (s, SiCH₃, 9 H) ppm.

Dank. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, und der Herbert Quandt-Stiftung der VARTA AG, Bad Homburg, dankenswerterweise unterstützt. Die DEGUSSA AG, Hanau, und die HOECHST AG, Frankfurt, stellten Chemikalien zur Verfügung.

Literatur

- 1 H. tom Dieck, A.-M. Lauer, L. Stamp und R. Diercks, J. Mol. Catal., 35 (1986) 317.
- 2 Y. Takahashi, T. Ito, S. Sakai und Y. Ishii, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1970) 1605.
- 3 Chr. Müller, H. tom Dieck und Chr. Munz, Publ. in Vorbereitung. Dissertation Chr. Müller, Hamburg 1987; Diplomarbeit Chr. Munz, Hamburg 1987.
- 4 T. Ito, S. Hasegawa, Y. Takahashi und Y. Ishii, J. Organomet. Chem., 73 (1974) 401.
- 5 R. Diercks, J. Kopf und H. tom Dieck, Acta Cryst. C, 40 (1984) 363.

- 6 R. Diercks, L. Stamp, J. Kopf und H. tom Dieck, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 891; *Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 893.
- 7 R. Diercks, L. Stamp und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1913; R. Diercks und H. tom Dieck, *ibid.*, 118 (1985) 428.
- 8 K.P.C. Vollhardt, *Angew. Chem.*, 96 (1985) 525.
- 9 K. Moseley und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 1604
- 10 K. Itoh, H. Suzuki, Y. Ishii und J. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8494; L. Brown, K. Itoh, H. Suzuki, K. Hirai und J. Ibers, *ibid.*, 100 (1978) 8232.
- 11 R. Diercks und H. tom Dieck. *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 180.
- 12 K. Abdulla, B. Booth und C. Stacey, *J. Organomet. Chem.*, 239 (1985) 103.
- 13 H. tom Dieck, M. Svoboda und Th. Greiser, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 823.
- 14 L. Brandsma, *Preparative Acetylene Chemistry*, Elsevier Publ. Company, Amsterdam, 1972.