

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen

XXX *. Trimethylenmethan-Eisenkomplexe durch Methylenierung von Allenen mit Carben-Eisenkomplexen **

Rudolf Aumann *, Hans-Dieter Melchers

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Orleans-Ring 23, D-4400 Münster (B.R.D.)

(Eingegangen den 11. April 1988)

Abstract

The methylenation of allenes $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHR}^1$ II ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{OCH}_3$) by carbene iron complexes $(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{C}(\text{OEt})\text{R}$ I ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) leads to the formation of trimethylenemethane iron complexes. In this reaction the carbene ligand is attached in an unusual way to the central carbon of the $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ unit.

Zusammenfassung

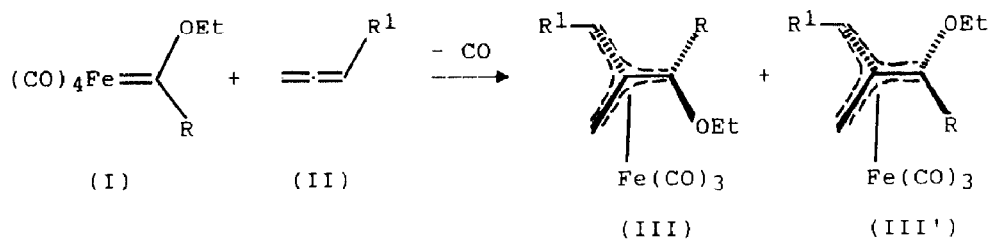
Durch Methylenierung von Allenen $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHR}^1$ II ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{OCH}_3$) mit Carben-Eisenkomplexen $(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{C}(\text{OEt})\text{R}$ I ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) wurden Trimethylenmethan-Eisenkomplexe erhalten. Die Carbenliganden werden dabei in ungewöhnlicher Weise auf den mittleren Kohlenstoff der $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Einheit übertragen.

Carbenkomplexe werden in letzter Zeit häufig als Bausteine für organische Synthesen eingesetzt [2]. Breite Anwendung fanden Umsetzungen mit Alkinen zu Naphtholen, Furanen, Indenen und anderen Produkten [3] sowie Umsetzungen mit Alkenen zu Cyclopropanen [4], Metathese- oder Homologisierungsprodukten [5].

Metallfreie Carbene addieren an 1,2-Alkadiene glatt zu Alkylidencyclopropanen [6]. Hingegen liefern Versuche zur Cyclopropanierung mit (metallhaltigen) Carbenoiden, wie dem Simmons-Smith Reagenz meist wenig befriedigende Ergebnisse [7]. Eine Deutung dieses überraschenden Sachverhalts wurde bisher nicht erbracht. Wir fanden Beispiele, bei denen die Übertragung von Carbeneinheiten auf 1,2-Alkadiene in Gegenwart von Metallen zur Bildung von Trimethylenmethan-

* XXIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

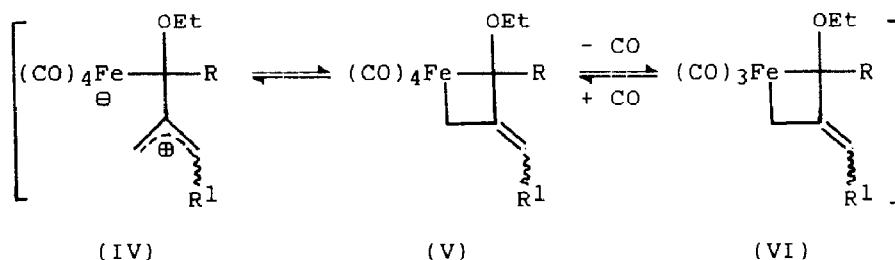
** Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.



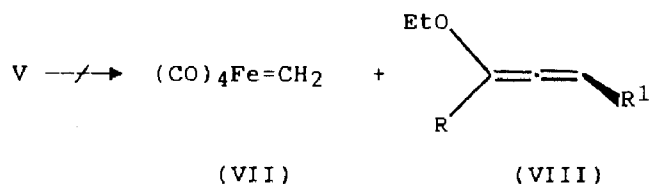
(I) R	(II) R ¹	(III, III') R	(III, III') R ¹	(III:III')
(a) C ₆ H ₅	(a) H	(a) C ₆ H ₅	H	-
(b) CH ₃	(b) C ₆ H ₅	(b) C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2:1
	(c) OCH ₃	(c) C ₆ H ₅	OCH ₃	3:1
		(d) CH ₃	H	-
		(e) CH ₃	C ₆ H ₅	1:3

Liganden führt. In günstigen Fällen können diese als Komplexe abgefangen werden. Dieser Reaktionsverlauf stellt einen interessanten, bisher nicht beachteten Grenzfall dar. Wir haben diesen erstmals für Carben-Chromkomplexe beschrieben [8] und berichten nunmehr über entsprechende Ergebnisse mit Carben-Eisenkomplexen I.

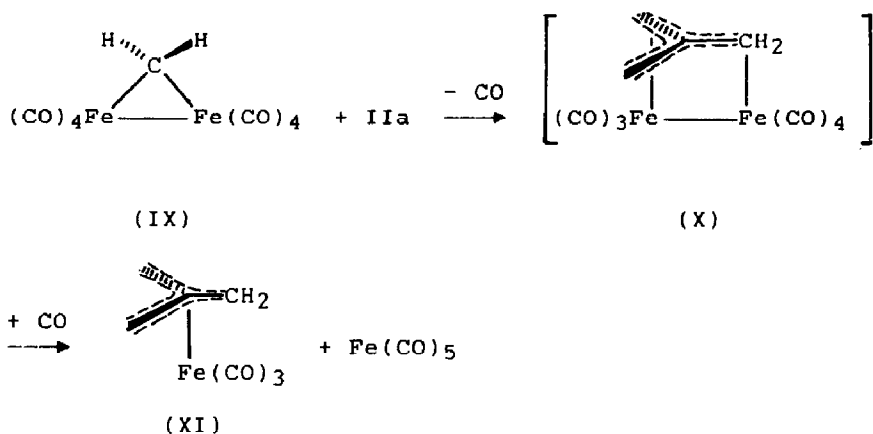
Die Carben-Eisenkomplexe I reagieren mit 1,2-Alkadienen II glatt zu III/III'. Dabei werden die Carbenliganden auf das mittlere Kohlenstoffatom der C=C=C-Einheit übertragen. Es entstehen diastereomere Trimethylenmethan-Komplexe. Die Reaktion erfordert die Abspaltung eines Äquivalents Kohlenmonoxid und wird durch Licht deutlich beschleunigt. Wir gehen davon aus, daß dipolaroide und/oder metallacyclische Zwischenstufen IV bzw. V und/oder VI auftreten, und die Umwandlung von V nach VI durch Licht induziert wird.



Eine Metathese unter Zerfall von V zu VII und VIII wurde in unserem Fall nicht beobachtet. Jedoch sind entsprechende Zerfallsmuster z.B. von Titanacylobutanen [9] sehr wohl bekannt.

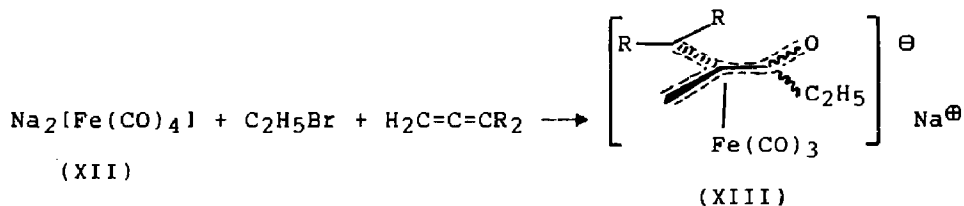


Insertionsreaktionen von II sind nicht nur in M=C-Doppelbindungen von Carben-Eisenkomplexen, sondern auch in M-C-Einfachbindungen von zweikerni-



gen μ -Methylen-Eisenkomplexen möglich: So liefert IX bei Addition von IIa den Trimethylenmethan-Eisenkomplex XI, möglicherweise über eine Zwischenstufe X [10].

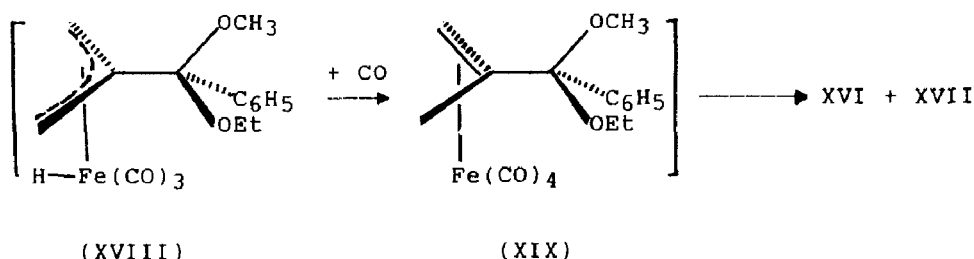
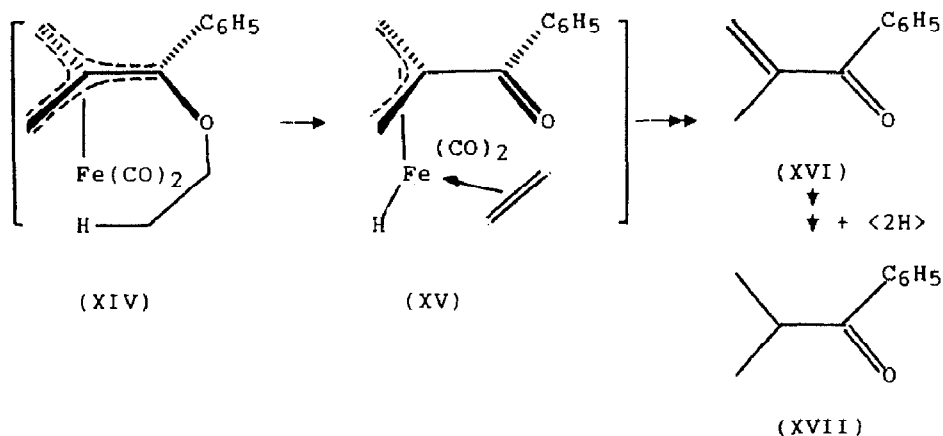
Weiterhin führt die Insertion von Allenen in Acylferrate (in situ erzeugt z.B. aus Ethylbromid und XII) zu anionischen Komplexen XIII, denen eine Trimethylenmethan-Struktur zugeordnet wurde [11].



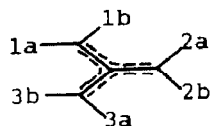
Im Gegensatz zu Trimethylenmethan-Komplexen von Cr, Mo, W [8] sind die entsprechenden Verbindungen des Eisens thermisch sehr stabil [12]. Erst unter drastischen Bedingungen (in Methanol bei 220 °C, 30 h, 100 atm CO) zerfällt IIIa glatt zu den Ketonen XVI und XVII. Die Ligandenabspaltung könnte unter diesen Bedingungen sowohl nach einem dissoziativen Mechanismus (über XIV und XV) als auch nach einem assoziativen Mechanismus durch Addition von Methanol an einer Carbonylgruppe bzw. dem Trimethylenmethan-Ligand (über XVIII und XIX) verlaufen.

Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Off-Resonance-, Breitband- oder INEPT-Messungen). IR-Spektren: Digilab FTS 45. MS-Spektren: Finnigan MAT 312. GC/MS: CH7A, Varian MAT, GC Varian 1400. Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 60; Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F



254. Petroletherfraktion: 30–50 °C. Darstellung von I [13], IIa [14], IIb [15], IIc [16]. Substituenten und Gerüst-C-Atome von III werden wie in der Figur beziffert.



Tricarbonyl-((1-4)-η-2-[α-ethoxybenzyliden]-1,3-propandiyl)-eisen (IIIa)

In einem verschraubbaren 50-ml Glasgefäß tropft man unter Rühren und unter Argon zu 302 mg (1.00 mmol) (CO)₄Fe=C(OEt)C₆H₅ [13] in 20 ml trockenem Ether 80 mg (2.00 mmol) 1,2-Propadien [14] in 30 ml trockenem Ether. Nach 20 h wird eingedampft (20 °C, 15 torr), in wenig Petrolether aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 30 × 3 cm, Petrolether/Ether (10/1)). Man eluiert eine blaßgelbe Zone (R_f = 0.6) mit 190 mg (61%) IIIa, Schmp. 56 °C (aus Petrolether, –78 °C).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.43, 7.27 und 7.10 (1/2/2, je m, 2a-C₆H₅), 3.25 und 3.05 (je 1H, m, diastereotope 2b-OCH₂), 2.93 (1H, d, ⁴J 4.5 Hz, H-1b), 1.96 (1H, s, H-1a), 1.64 (1H, dd, ⁴J 4.5, ²J 0.7 Hz, H-3a), 1.54 (1H, d, ²J 0.7 Hz, H-3b), 0.90 (3H, t, CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 211.72, 211.51 und 209.79 (je s, je 1C, Fe(CO)₃); 136.46 (s, *i*-2a-C₆H₅), 130.82 (s, C-2), 130.69 und 127.65 (je 2C, je d, *o*- und

m-2a-C₆H₅), 128.16 (d, *p*-2a-C₆H₅), 96.50 (s, C-4), 67.40 (t, 2b-OCH₂), 49.43 (t, C-1), 43.93 (t, C-3), 14.71 (q, CH₃). IR (Hexan): cm⁻¹ (%) ν(C≡O) 2047 (60), 1971 (100), 1985 (95). MS (70 eV): *m/z* 314(*M*⁺, 6%), 286(36, *M* - CO), 258(38, 286 - CO), 230(100, 258 - CO), 204(52), 202(24), 186(30), 184(28), 160(62, 204 - C₂H₄O), 133(48).

Gef.: C, 57.33; H, 4.60. C₁₅H₁₄FeO₄ (314.1) ber.: C, 57.36; H, 4.49%.

Tricarbonyl-[(1-4)-η-2-[(E)-α-ethoxybenzyliden]-(E)-1-phenyl-1,3-propandiyl]-eisen (IIIb); Tricarbonyl-[(1-4)-η-2-[(Z)-ethoxybenzyliden]-(E)-1-phenyl-1,3-propandiyl]-eisen (III' b)

In einem verschraubbaren 50 ml Glasgefäß tropft man unter Rühren und unter Argon zu 302 mg (1.00 mmol) (CO)₄Fe=C(OEt)C₆H₅ in 20 ml trockenem Ether 232 mg (2.00 mmol) Phenylallen in 30 ml trockenem Ether. Nach 20 h wird eingedampft (20 °C, 15 torr), in wenig Petrolether aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 30 × 3 cm, Petrolether/Ether (10/1)). Man eluiert eine blaßgelbe Zone (*R*_f = 0.6) mit 351 mg (90%) eines 2/1-Gemisches aus IIIb und III' b, das nicht getrennt wurde, Schmp. 94 °C (aus Petrolether, -78 °C). Zuordnung [12]: deutliche Hochfeldverschiebung der γ-H und ²J(=CH₂)-Kopplung bei "cis"-ständiger OEt.

IIIb: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.67–7.00 (10H, m, 1a- und 2a-C₆H₅), 5.51 (1H, d, ⁴J 2.5 Hz, H-1b), 3.25 und 3.07 (je 1H, m, diastereotope 2b-OCH₂), 2.57 (1H, ²J 1.3 Hz, H-3b), 2.02 (1H, ⁴J 2.5, ²J 1.3 Hz, H-3a), 0.90 (3H, t, CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 211.51, 210.31 und 210.01 (je s, je 1C, Fe(CO)₃); 138.79 (s, *i*-1a-C₆H₅), 136.43 (s, *i*-2a-C₆H₅); 131.05, 129.56, 128.14, 128.07, 127.98, 127.66 und 126.26 (je d, 1/2/1/2/1/2/1, 2 C₆H₅); 125.72 (s, C-2), 95.16 (s, C-4), 72.92 (d, C-1), 67.54 (t, 2b-OCH₂), 44.45 (t, C-3), 14.75 (q, CH₃). IR (Hexan): cm⁻¹ (%) ν(C≡O) 2058 (100), 1998 (80), 1988 (100). MS (70 eV): *m/z* 391(*M*⁺ + 1, 26%), 363(10, 391 - CO), 362(48, *M* - CO), 334(3, 362 - CO), 308(26), 306(100, 334 - CO), 277(16, 306 - Et), 262(28, 306 - C₂H₄O).

III' b: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.30–7.00 (10H, m, 1a- und 2b-C₆H₅), 4.00 (1H, d, ⁴J 2.7 Hz, H-1b), 3.40 (1H, d, ⁴J 2.7 Hz, H-3a), 3.27 und 3.10 (je 1H, m, diastereotope 2a-OCH₂), 3.07 (1H, s, H-3b), 0.91 (3H, t, CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 212.20, 210.10 und 209.75 (je s, je 1C, Fe(CO)₃), 138.94 (s, *i*-1a-C₆H₅), 136.19 (s, *i*-2b-C₆H₅); 131–126 (je d, 2 C₆H₅); 126.83 (s, C-2), 95.39 (s, C-4), 67.61 (d, C-1), 67.33 (t, 2a-OCH₂), 49.47 (t, C-3), 14.75 (q, CH₃). IR (Hexan): cm⁻¹ (%) ν(C≡O) 2048 (80), 1990 (100), 1975 (100). MS (70 eV): *m/z* 391(*M*⁺ + 1, 26%), 363(10, 391 - CO), 362(48, *M* - CO), 334(3, 362 - CO), 308(26), 306(100, 334 - CO), 277(16, 306 - Et), 262(28, 306 - C₂H₄O).

Gef. (Isomerengemisch): C, 64.70; H, 4.61. C₂₁H₁₈FeO₄ (390.2) ber.: C, 64.94; H, 4.65%.

Tricarbonyl-[(1-4)-η-2-[(E)-α-ethoxybenzyliden]-(E)-1-methoxy-1,3-propandiyl]-eisen (IIIc); Tricarbonyl-[(1-4)-η-2-[(Z)-α-ethoxybenzyliden]-(E)-1-methoxy-1,3-propandiyl]-eisen (III' c)

In einem verschraubbaren 50-ml Glasgefäß tropft man unter Rühren und unter Argon zu 302 mg (1.00 mmol) (CO)₄Fe=C(OEt)C₆H₅ in 20 ml trockenem Ether eine Lösung von 140 mg (2.00 mmol) Methoxyallen [16] in 30 ml trockenem Ether.

Nach 20 h wird eingedampft (20 °C, 15 torr), in wenig Petrolether aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 30 × 3 cm, Petrolether/Ether (10/1)). Man eluiert eine blaßgelbe Zone ($R_f = 0.6$) mit 180 mg (52%) eines 3/1-Gemisches aus IIIc und III'c, das nicht getrennt wurde, Schmp. 58 °C (aus Petrolether, -78 °C). Zuordnung [12]: deutliche Hochfeldverschiebung der γ -H und $^2J(=CH_2)$ -Kopplung bei "cis"-ständiger OEt.

IIIc: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.20$ und 7.03 (2:3, je m, 2a- C_6H_5), 6.19 (1H, d, 4J 2.5 Hz, H-1b), 3.18 (3H, s, OCH_3), 3.15 und 2.98 (je 1H, m, diastereotope 2b- OCH_2), 2.77 (1H, 2J 0.5 Hz, H-3b), 2.00 (1H, dd, 4J 2.5, 2J 0.5 Hz, H-3a), 0.88 (3H, t, CH_3). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 211.44$, 211.05 und 209.71 (je s, je 1C, $Fe(CO)_3$); 136.44 (s, *i*- C_6H_5); 130.93, 130.71, 127.88, 127.55 (1/1/1/2, je d, diastereotope *o*-, *p*-, *m*-2a- C_6H_5); 117.56 (s, C-2), 113.75(d, C-1), 87.39 (s, C-4), 66.99 (t, 2b- OCH_2), 60.25 (q, OCH_3), 40.45 (t, C-3), 14.65 (q, CH_3). IR (Hexan): cm^{-1} (%) $\nu(C\equiv O)$ 2052 (90), 1989 (90), 1983 (100). MS (70 eV): m/z (%) 344 (M^+ , 10), 316 (30, $M - CO$), 288 (48, 316 - CO), 260 (42, 288 - CO), 231 (40, 260 - Et), 201 (74, 201 - CH_2O), 184 (68), 171 (50), 133 (34), 128 (42), 115 (58), 56 (100).

III'c: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.23$ und 7.08 (2/3, je m, 2b- C_6H_5), 4.89 (1H, d, 4J 2.5 Hz, H-1b), 3.34 (1H, d, 4J 2.5 Hz, H-3a), 3.27 (1H, s, H-3b), 3.15 und 2.95 (je 1H, m, diastereotope 2a- OCH_2), 2.88 (3 H, s, OCH_3), 0.87 (3H, t, CH_3). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 212.72$, 209.82 und 209.60 (je s, je 1C, $Fe(CO)_3$), 136.65 (s, *i*-1a- C_6H_5); 130.75, 130.47, 127.90, 127.67 (1/1/1/2, je d, diastereotope *o*-, *p*-, *m*-2b- C_6H_5); 120.09 (s, C-2), 108.83 (s, C-1), 89.28 (s, C-4), 67.01 (t, 2a- OCH_2), 59.96 (q, OCH_3), 46.48 (t, C-3), 14.59 (q, CH_3). IR (Hexan): cm^{-1} (%) $\nu(C\equiv O)$ 2045 (80), 1980 (100), 1969 (90). MS (70 eV): m/z (%) 344 (M^+ , 10), 316 (30, $M - CO$), 288 (48, 316 - CO), 260 (42, 288 - CO), 231 (40, 260 - Et), 201 (74, 201 - CH_2O), 184 (68), 171 (50) 133 (34), 128 (42), 115 (58), 56 (100).

Gef. (Isomerengemisch): C, 56.07; H, 4.61. $C_{16}H_{16}FeO_5$ (344.2) ber.: C, 55.84; H, 4.69%.

Tricarbonyl-[(1-4)- η -3-ethoxy-2-methylen-1,3-butandiy]-eisen (IIIId)

In einem verschraubbaren 50-ml Glasgefäß tropft man unter Rühren und unter Argon zu 240 mg (1.00 mmol) $(CO)_4Fe=C(OEt)CH_3$ in 20 ml trockenem Ether (Gehalt wurde anhand eines 1H -NMR-Spektrums unter Verwendung von Dichlormethan als internem Standard bestimmt) eine Lösung von 80 mg (2.00 mmol) 1,2-Propadien in 30 ml trockenem Ether. Nach 20 h wird eingedampft (20 °C, 15 torr), in wenig Petrolether aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert [Säule 30 × 3 cm, Petrolether/Ether (10/1)]. Man eluiert eine blaßgelbe Zone ($R_f = 0.6$) mit 110 mg (43%) IIIId, tiefgelbes Öl. Zuordnung [12]: deutliche Hochfeldverschiebung der γ -H und $^2J(=CH_2)$ -Kopplung bei "cis"-ständiger OEt.

1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 3.52$ und 2.94 (je 1H, m, diastereotope 2b- OCH_2), 2.78 (1H, d, 4J 4.7 Hz, H-1b), 1.74 (1H, s, H-1a), 1.51 (1H, dd, 4J 4.7, 2J 1.4 Hz, H-3a), 1.44 (3H, 2a- CH_3), 1.32 (1H, d, 2J 1.4 Hz, H-3b), 0.97 (3H, t, CH_2CH_3). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 212.21, 212.05 und 210.81 (je s, je 1C, $Fe(CO)_3$); 129.23 (s, C-2), 94.23 (s, C-4), 65.82 (t, 2b- OCH_2), 46.92 (t, C-1), 42.33 (t, C-3), 17.98 (q, 2a- CH_3), 14.61 (q, CH_2CH_3). IR (Hexan): cm^{-1} (%) $\nu(C\equiv O)$ 2048 (70), 1973 (100), 1983 (90). MS (70 eV): m/z 252 (M^+ , 6%), 224(26, $M - CO$), 196(22, 224 - CO), 168(40, 196 - CO), 139(42, 168 - C_2H_5), 124(100, 139 - CH_3).

Gef.: C, 47.62; H, 4.82. $C_{10}H_{12}FeO_4$ (252.1) ber.: C, 47.65; H, 4.80%.

Tricarbonyl-[(1-4)-η-2-[(E)-benzyliden]-3-(E)-ethoxy-1,3-butandiy]l-eisen (IIIe); Tricarbonyl-[(1-4)-η-2-[(E)-benzyliden]-3-(Z)-ethoxy-1,3-butandiy]l-eisen (III'e)

In einem verschraubbaren 50-ml Glasgefäß tropft man unter Rühren und unter Argon zu 240 mg (1.00 mmol) $(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}_3$ in 20 ml trockenem Ether 232 mg (2.00 mmol) Phenylallen in 30 ml trockenem Ether. Nach 20 h wird eingedampft (20 °C, 15 torr), in wenig Petrolether aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 30 × 3 cm, Petrolether/Ether (10/1)). Man eluiert eine blaßgelbe Zone ($R_f = 0.6$) mit 210 mg (64%) eines 1/3-Gemisches aus IIIe und III'e, das nicht getrennt wurde, Schmp. 85 °C (aus Petrolether, -78 °C).

IIIe: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.17\text{--}6.96$ (5H, m, 1a- C_6H_5), 5.31 (1H, d, 4J 2.8 Hz, H-1b), 3.65 und 3.07 (je 1H, m, diastereotope 2b- OCH_2), 2.36 (1H, d, 2J 2.0 Hz, H-3b), 1.96 (1H, dd, 4J 2.8, 2J 2.0 Hz, H-3a), 1.55 (3H, s, 2a- CH_3), 1.12 (3H, t, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 212.18, 211.51$ und 210.36 (je s, je 1C, $\text{Fe}(\text{CO})_3$); 138.98 (s, *i*-1a- C_6H_5); 129.75, 127.81, 125.89 (je d, 2/2/1, 1a- C_6H_5); 124.37 (s, C-2), 93.47 (s, C-4), 70.41 (d, C-1), 65.32 (t, 2b- OCH_2), 42.65 (t, C-3), 17.79 (q, 2a- CH_3), 14.58 (q, CH_2CH_3). IR (Hexan): cm^{-1} (%) $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2060 (80), 1998 (100), 1990 (90). MS (70 eV): m/z 328 (M^+ , 2%), 300(18, $M - \text{CO}$), 272(4, 300 - CO), 244(38, 272 - CO), 200(100, 244 - $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 198(44, 244 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

III'e: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.17\text{--}6.96$ (5H, m, 1a- C_6H_5), 4.05 (1H, d, 4J 2.9 Hz, H-1b), 3.61 und 3.05 (je 1H, m, diastereotope 2a- OCH_2), 3.25 (1H, d, 4J 2.9 Hz, H-3a), 2.78 (1H, s, H-3b), 1.58 (3H, s, 2b- CH_3), 1.03 (3H, t, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 212.49, 210.63$ und 210.51 (je s, je 1C, $\text{Fe}(\text{CO})_3$), 139.17 (s, *i*-1a- C_6H_5); 129.59, 127.35 und 125.76 (je d, 2/1/2, 1a- C_6H_5); 125.76 (s, C-2), 93.47 (s, C-4), 65.91 (t, 2a- OCH_2), 65.32 (d, C-1), 47.05 (t, C-3), 17.79 (q, 2b- CH_3), 14.58 (q, CH_2CH_3). IR (Hexan): cm^{-1} (%) $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2050 (80), 1987 (100), 1979 (90). MS (70 eV): m/z 328 (M^+ , 2%), 300(18, $M - \text{CO}$), 272(4, 300 - CO), 244(38, 272 - CO), 200(100, 244 - $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 198(44, 244 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Gef. (Isomerengemisch): C, 58.79; H, 4.88. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{FeO}_4$ (328.2) ber.: C, 58.56; H, 4.91%.

Isopropyl-phenyl-ke-ton (XVI) und Isopropyliden-phenylketon (XVII)

100 mg (0.3 mmol) IIIa in 3 ml trockenem Methanol werden in einem Autoklav erwärmt (30 h, 220 °C, 100 atm CO). Der Rückstand wird in C_6D_6 aufgenommen und als Gemisch anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren analysiert. XVI und XVII entstehen zu etwa gleichen Anteilen.

XVI: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.96$ [2H, "d", (2,6)-H C_6H_5], 7.45 (1H, 4-H C_6H_5), 7.35 [2H, "t", (3,5)-H C_6H_5], 3.55 (1H, sept, CHMe_2), 1.21 [6H, d, J 6.7 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. IR (Film): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1693 cm^{-1} . MS (70 eV): m/z (%) 148(10, M^+), 105(100, $M - \text{C}_3\text{H}_7$), 77(38, 105 - 28).

XVII: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.73$ [2H, "d", (2,6)-H], 7.5-7.4 [3H, m, (3-5)-H C_6H_5], 5.90 und 5.54 (je 1H; dq, J 1.3, 1.4 Hz; dq, J 1.3, 0.9; = CH_2), 2.06 (3H, dd, J 0.9, 1.4 Hz, CH_3). IR (Film): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1665 cm^{-1} . MS (70 eV): m/z (%) 146(32, M^+), 118(20, $M - 28$), 105(100, $M - \text{C}_3\text{H}_5$), 77(62, 105 - 28).

Dank

Diese Arbeit wurde unterstützt durch die Stiftung Volkswagenwerk.

Literatur

- 1 R. Aumann, E. Kuckert, C. Krüger, R. Goddard und K. Angermund, Chem. Ber., 121 (1988) im Druck.
- 2 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofman, F.R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiss, Transition Metal Carbene Complexes, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 3 K.H. Dötz, Pure Appl. Chem., 55 (1983) 1689; K.H. Dötz, Angew. Chem., 96 (1984) 573; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 587.
- 4 E.O. Fischer und K.H. Dötz, Chem. Ber., 103 (1970) 1273; M. Brookhart und W.B. Studabaker, Chem. Rev., 87 (1987) 411.
- 5 M.F. Semmelhack und J. Park, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 935.
- 6 X. Creary, J. Org. Chem., 43 (1978) 1777; idem, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 1611.
- 7 P. Battioni-Savignat, Y. Vo-Quang und L. Vo-Quang, Bull. Soc. Chim. Fr., (1967) 3929; *ibid.*, (1970) 3942.
- 8 R. Aumann und J. Uphoff, Angew. Chem., 99 (1987) 361; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 357.
- 9 S.L. Buchwald und R.H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 5490.
- 10 E. Sumner, Jr., J.A. Collier und R. Pettit, Organometallics, 1 (1982) 1350.
- 11 J.L. Roustan, A. Guinot, P. Cadiot und A. Forgues, J. Organomet. Chem., 194 (1980) 179.
- 12 R. Aumann, H.-D. Melchers und H.-J. Weidenhaupt, Chem. Ber., 120 (1987) 17.
- 13 E.O. Fischer, H.-J. Beck, C.G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, Chem. Ber., 105 (1972) 162; M.F. Semmelhack und R. Tamura, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 4099.
- 14 H.N. Cripps und E.F. Kiefer, Org.Synth., 42 (1962) 12.
- 15 J.-L. Moreau und M. Gaudemar, J. Organomet. Chem., 108 (1976) 159.
- 16 S. Hoff, L. Brandsma und J.F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 87 (1968) 1179.