

*Journal of Organometallic Chemistry*, 389 (1990) C1–C6  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
JOM 20880PC

Preliminary communication

---

## Organische Synthesen mit Übergangsmetall-Komplexen

### XLV \*. 3-Hydroxypyridine, 1*H*-Pyrrole und 2-Hydroxypyrrol-Derivate aus einem Aminocarben-Chromkomplex und Alkinen

Herrn Prof. Paul von Ragué-Schleyer zum 60. Geburtstag gewidmet

Rudolf Aumann \* und Heinrich Heinen

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

(Eingegangen den 8. März 1990)

#### Abstract

Pyrroles **VI**, 3-hydroxypyridines **V** and 2-hydroxypyrroles **IX** have been obtained from (amino,phenylcarbene)pentacarbonyl-chromium (**I**) by simple two-step procedures. The first step involves the generation of 2-azaallenyl(pentacarbonyl)chromium complexes **III**, and **VIII** by condensation of **I** with an aldehyde **II** and an acid chloride **VII**, respectively. Complexes **III** react with alkynes **IVa–i** to give pyrroles **VI** and 3-hydroxypyridines **V**. **VIII** adds alkynes **IVa,e,g** to give 2-hydroxypyrroles **IX**.

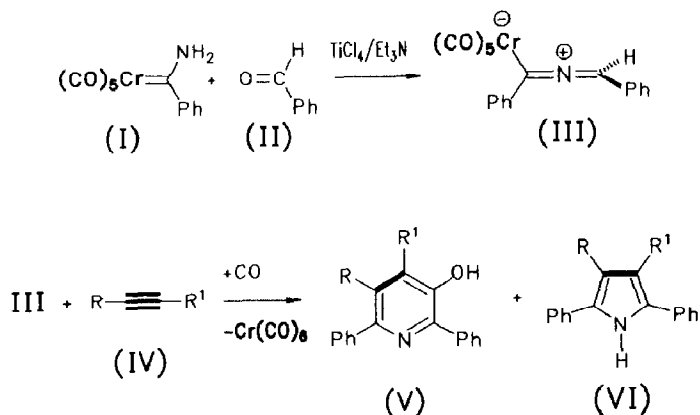
---

Pyrrole und 3-Hydroxypyridine sind Bestandteile von so wichtigen Naturstoffen, wie den Porphyrinen bzw. dem Pyridoxin. Daher sind nach wie vor neue Synthesemethoden für solche Ringsysteme grundsätzlich von Interesse. Wir berichten erstmals über ein Verfahren zur Darstellung dieser Verbindungen aus einem Carbenkomplex und einem Alkin.

Carbenkomplexe und Alkine haben sich schon oft als Synthesebausteine bewährt. In letzter Zeit häufig angewandt wurden Reaktionen von Alkoxyaryl- oder Alkoxyalkenylcarben-Chromkomplexen mit Alkinen zum Aufbau sechsgliedriger Carbocyclen [2] bei Synthesen von Naturstoffen [3]. Nach vergleichbaren Reaktionsmustern werden neuerdings auch *N*-Heterocyclen erhalten [4], jedoch bisher keine 3-Hydroxypyridine **V** (vgl. [5]), 1*H*-Pyrrole **VI** oder 2-Hydroxypyrrol-Derivative wie z.B. **IX**.

---

\* XLIV. Mitteilung siehe Ref. 1.



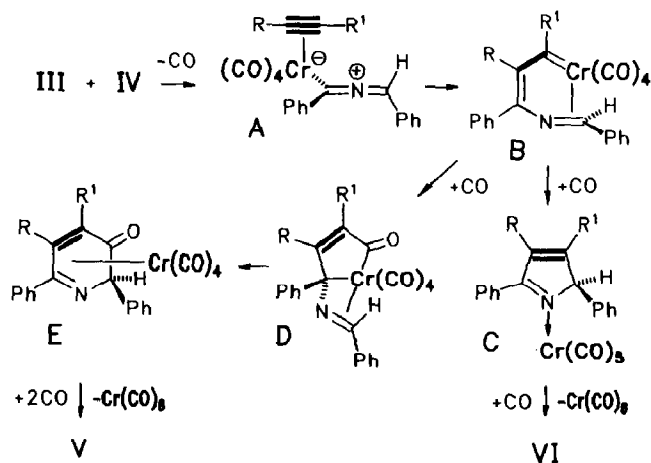
IV-VI	R	R <sup>1</sup>	Ausb. (%) [V:VI]
a	H	Ph	12:41
b	H	<i>p</i> -Tol	15:43
c	H	<i>n</i> -Bu	30:56
d	H	$\text{SiMe}_3$	60:10
e	H	$\text{CH}_2\text{OMe}$	38
f	Me	$\text{NEt}_2$	26
g	H	$\text{CO}_2\text{Me}$	36
h	Me	Me	[a]:48
i	Ph	Ph	[a]:42

[a] geringe Menge.

Wir fanden, dass diese *N*-Heterocyclen in zweistufigen Verfahren aus dem Aminocarben-Chromkomplex I zugänglich sind. Dazu wird I zunächst mit einem Aldehyd II zum 2-Azaallenyl-Komplex III kondensiert [6] (verbessertes Verfahren:  $\text{TiCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$ , Ether,  $-10^\circ\text{C}$ , 66%). III addiert Alkine IV (THF oder Acetonitril,  $80^\circ\text{C}$ , 1–3 h) zu 3-Hydroxypyridinen V und Pyrrolen VI. Das Produktverhältnis hängt jeweils vom Substitutionsmuster ab. Aus disubstituierten Alkinen IVh,i erhält man fast ausschliesslich Pyrrole. Trimethylsilylacetylen IVd hingegen liefert bevorzugt das 3-Hydroxypyridin Vd. V und VI lassen sich durch Chromatographie an Kieselgel leicht voneinander trennen. V ist amphoter und kann mit 5%iger NaOH oder 2 *N* HCl auch direkt aus dem Gesamtansatz extrahiert werden.

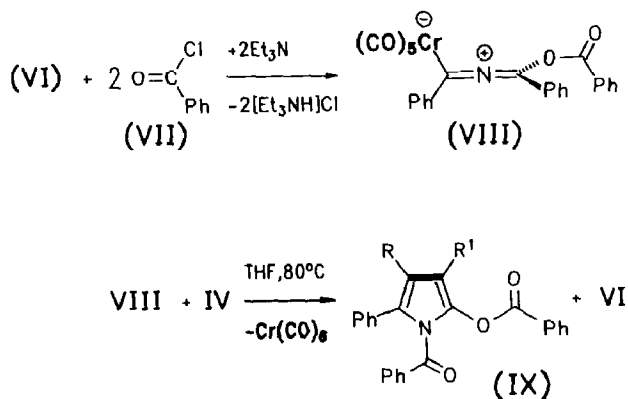
V und VI bilden sich in Konkurrenz. Wir stellen uns vor, dass aus dem Azaallenyl-Komplex III und dem Alkin IV durch Substitution von CO über einen Alkinkomplex A zunächst ein 5-Aza-1-chromatrien B entsteht, das sich unter Addition von CO in den 2*H*-Pyrrolkomplex C umwandelt (Schema 1). Ein Komplex vom Typ C wurde für  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}^1 = \text{NEt}_2$  kristallin isoliert; er zerfällt an Kieselgel in Gegenwart von CO rasch und einheitlich zum 1*H*-Pyrrol VI*f* und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ .

Neben Pyrrolen VI liefert B (vermutlich durch Insertion von CO und Ringverengung zum  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplex D) einen Azacyclohexadienon-Komplex E, der spontan zu einem 3-Hydroxypyridin-Derivat (als Vorstufe von V) tautomerisiert. Die Koordinationsverhältnisse dieses Zwischenprodukts konnten bislang experimentell nicht eindeutig geklärt werden, wengleich intensive IR-Banden z.B. des



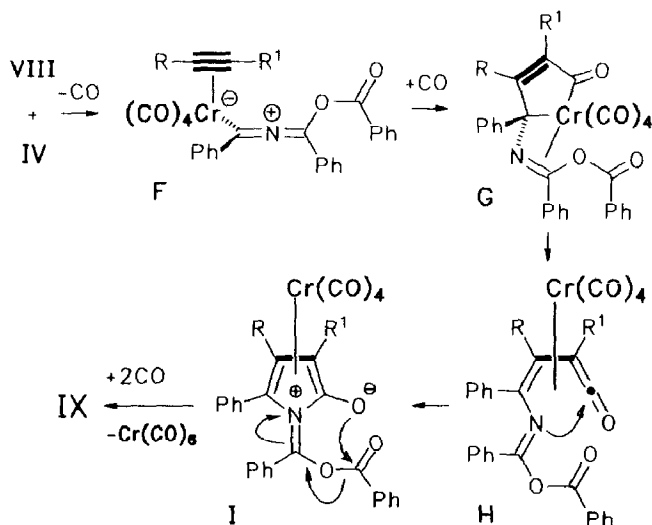
Schema 1. Bildungsweise von 3-Hydroxy pyridinen V und 1H-Pyrrolen VI aus dem 2-Aza-allenyl-Komplex III und Alkinen IV.

2,4,6-Triphenyl-Derivats bei  $\nu = 1973.2$  und  $1909.5 \text{ cm}^{-1}$  auf eine  $\eta^6$ -Koordination hinweisen (vgl.  $\eta^6\text{-Me}_5\text{C}_5\text{N-Cr(CO)}_3$  [7]:  $\nu = 1972, 1908, 1891 \text{ cm}^{-1}$ ).



IX	R	R <sup>1</sup>	Ausb.(%) [IX:VI]
a	H	Ph	38:12
e	H	CH <sub>2</sub> OMe	11
q	H	CO <sub>2</sub> Me	18

Zur Erhärtung unserer Vorstellungen über den (mehrstufigen und reichlich komplizierten) Reaktionsablauf haben wir versucht, Zwischenstufen vom Typ D anhand intramolekular "vorprogrammierter" Abfangreaktionen (Schema 2) nachzuweisen. Dazu wurde durch Benzoylierung von I in Gegenwart von Et<sub>3</sub>N ein 3-Benzoyloxy-2-azaallenyl-Chromkomplex VIII hergestellt (90%; Lit.[6]: 62%) und mit Alkinen IV umgesetzt (THF, 80°C, 1–2 h). Die Reaktionssequenz F → G (Schema 2) nimmt scheinbar zunächst den oben für A → B → D angegebenen Verlauf. Im Gegensatz zu D isomerisiert G jedoch (aus sterischen Gründen) über H



Schema 2. Vorstellungen zum Verlauf der intramolekularen Abfangreaktion unter Bildung von *N*-Benzoyl-2-benzoyloxy-pyrrolen **IX** bei der Umsetzung des 2-Azaallenyl-Chromkomplexes **VIII** mit Alkinen **IV**.

zum dipolaren *N*-Heterocyclus **I**. Ein Ladungsausgleich in **I** wird durch 1,5-Wanderung des Benzoylrests ermöglicht, wobei sich stabile 2-Benzoyloxy-pyrrole **IXa,e,g** bilden. Die Strukturen dieser Verbindungen wurden spektroskopisch gesichert. Von **IXa** liegt eine Kristallstruktur-Analyse vor [8\*].

Über die Regioselektivität der neuen Annelierungs-Reaktionen von 2-Azaallenyl-Carbenkomplexen mit Alkinen lassen sich zur Zeit noch keine umfassenden Angaben machen. Unsere bisherigen Ergebnisse zeigen die sterisch anspruchsvolleren Substituenten R<sup>1</sup> der Alkine **IV** in den Produkten **V** und **IX** jeweils in Nachbarschaft zum CO-Baustein des Rings (vgl.[3,9]). Da die Synthese unter neutralen und milden Bedingungen abläuft, können auch labile Pyrrol-derivate, wie z.B. **Vle**, gewonnen werden, die für Synthesen von Oligopyrrolen interessant sind.

## Experimentelles

*Beispiel einer Pyrrolsynthese mit III.* 385 mg (1.00 mmol) **III** [6] und 153 mg (1.50 mmol) Phenylacetylen (**IVa**) in 3 ml trockenem THF werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß erwärmt (80 °C, 1.5 h). Anhand eines DC-Tests wird gezeigt, dass **III** vollständig verbraucht ist. Aus der Lösung scheidet sich farbloses Cr(CO)<sub>6</sub> ab (80–100 mg bei 20 °C). Man dampft ein (20 °C, 15 Torr), nimmt in wenig Toluol auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 2 cm). Mit Petrolether/Ether 1:1 eluiert man **VIa** (120 mg, 41%, R<sub>f</sub> = 0.8, farblose, bläulich fluoreszierende Kristalle, Fp. 138 °C, aus Ether/Petrolether 1:15 bei –20 °C), anschliessend mit Dichlormethan **Va** (40 mg, 12%, R<sub>f</sub> = 0.3, farblose Kristalle, Fp. 135 °C aus Ether/Petrolether 1:15 bei –20 °C).

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 1

Ausgewählte spektroskopische Daten von V, VI und IX <sup>a</sup>

**Va:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 8.06, 8.00, 7.62 (je 2H, je "d", je *o*-H 3C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.65 (1 H, s, 5-H), 7.57-7.35 (9 H, m, je *m*- und *p*-H 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.52 (1 H, s, 3-OH). IR:  $\nu$  = 3526 [ $\nu$ (O-H)]. MS: *m/z* (%), 325 (50) [*M* + 2], 323 (80) [*M*<sup>+</sup>], 322 (75), 294 (40) [322 - CO], 293 (40), 191 (50), [294 - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN, 293 - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CCH], 82 (100).

**VIa:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 8.38 (1 H, s breit, NH), 7.52 (2 H, "d", *o*-H C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.45-7.15 (12 H, m), 6.70 (1 H, d, <sup>4</sup>*J* = 3.0 Hz, 4-H). <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 136.3, 133.0, 132.2 (2C), 129.2, 127.4 (je quart. C); 129.2 (2C), 128.9 (2C), 128.6 (4C), 128.4 (2C), 128.3 (2C), 127.4 (2C), 126.9, 126.4, 125.9 (je CH 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 108.5 (C-4). IR: 3427 [ $\nu$ (N-H)]. UV (EtOH):  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ), 238 (4.19), 257 (4.15), 300 Schulter (4.31), 320 (4.41). MS: *m/z* (%), 295 (100) [*M*<sup>+</sup>], 216 (10), 191 (25), 189 (23), 139 (25), 86 (50), 84 (90).

**IXa:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.98, 7.69, 7.60, 7.58, 7.41, 7.33, 7.30-7.06 (2 : 2 : 2 : 1 : 2 : 2 : 9; "d", "d", "d", "t", "t", "t", m; 4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.66 (1H, s, 4-H). <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 168.3, 164.5 (OCOPh, NCOPh); 133.9, 133.6, 132.5, 132.4, 131.7, 127.6 (C-2, C-5, 4 *i*-C C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 133.9, 133.1, 130.4, 130.1, 128.6, 128.4, 128.1, 128.0, 127.5, 126.9, 126.5 (1 : 1 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 1 : 3; je CH, 4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 109.7 (4-H, <sup>1</sup>*J*(C-H) = 173 Hz), 113.8 (C-3). IR: 1753.8 (80) und 1705.1 (80) [je  $\nu$ (C=O)], 1319.3 (90), 1238 (100). MS: *m/z* (%), 443 (8) [*M*<sup>+</sup>], 338 (10) [*M* - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO], 323 (8), 105 (100).

**IXc:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.88, 7.62, 7.53, 7.35, 7.20-7.00 (2 : 2 : 1 : 3 : 2 : 5; "d", "d", "t", "t", "t", m; 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.42 (1 H, s, 4-H), 4.30 (3 H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.33 (3 H, s, OCH<sub>3</sub>). IR: 1753.3 (80), 1707.0 (70) (je  $\nu$ (C=O)).

**IXg:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.94, 7.70, 7.58, 7.41, 7.27, 7.26-7.12 (2 : 2 : 1 : 3 : 2 : 5; "d", "d", "t", "t", "t", m; 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.77 (1 H, s, 4-H); 3.74 (3 H, s, OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 167.7, 163.4, 163.0 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCOPh, NCOPh); 140.6 (C-2); 133.0, 131.3, 131.0, 128.2 (C-5, 3 *i*-C C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 134.0, 130.3, 130.2, 128.4, 128.3, 128.0 (breit), 127.3 (2 : 2 : 2 : 3 : 2 : 2 : 2, je CH, 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 109.4 (4-H, <sup>1</sup>*J*(C-H) = 178 Hz), 105.2 (C-3), 51.3 (OCH<sub>3</sub>). IR: 1761.0 (30) und 1716.6 (80) (je  $\nu$ (C=O)). MS: *m/z* (%), 425 (20) [*M*<sup>+</sup>], 394 (4) [*M* - OCH<sub>3</sub>], 298 (40) [394 - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO], 106 (60), 105 (100), 77 (100).

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren jeweils in CDCl<sub>3</sub> bei 300 bzw. 75 MHz; IR als Film,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>; MS bei 70 eV.

**Dank.** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

## Literatur

- 1 R. Aumann und P. Hinterding, Chem. Ber., 123 (1990), im Druck.
- 2 K.H. Dötz, Angew. Chem., 87 (1975) 672; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 644; Angew. Chem., 96 (1984) 573; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 587; W.D. Wulff, P.C. Tang, K.S. Chan, J.S. McCallum, D.C. Yang und S.R. Gilbertson, Tetrahedron, 41 (1985) 5813; P.C. Tang und W.D. Wulff, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 1132.
- 3 neuere Beispiele: K.H. Dötz und M. Popall, Chem. Ber., 121 (1988) 665; W.D. Wulff und Y.-C. Xu, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 2312.
- 4 neuere Arbeiten: K.H. Dötz, D. Grotjahn und K. Harms, Angew. Chem., 101 (1989) 1425; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 28 (1989) 1384; L.S. Hegedus und D.B. Miller, Jr., J. Org. Chem., 54 (1989) 1241; K.-H. Dötz, H.-G. Erben und K. Harms, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1989) 692; A. Yamashita, Tetrahedron Lett., 27 (1986) 5915; L.S. Hegedus, L.M. Schultze und J. Montgomery, Organometallics, 8 (1989) 2189; B. Denise, A. Parlier, H. Rudler, J. Vaissermann und J.C. Daran, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1988) 1303; M.F. Semmelhack und Jaiwook Park, Organometallics, 5 (1986) 2550; A. Hafner, L.S. Hegedus, G. deWeck, B. Hawkins und K.H. Dötz, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 8413; M. Audouin, S. Blandinières, A. Parlier und H. Rudler, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1990) 23.
- 5 W.D. Wulff, V. Dragisich, J.C. Huffman, R.W. Kaesler und D.C. Yang, Organometallics, 8 (1989) 2196; D.C. Yang, V. Dragisich, W.D. Wulff und J.C. Huffman, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 307.
- 6 R. Aumann, S. Althaus, C. Krüger und P. Betz, Chem. Ber. 122 (1989) 357.

- 7 H.G. Biedermann, K. Öfele und J. Tajtelbaum, Z. Naturforsch., B31 (1976) 321.
- 8 Die Kristallstruktur von IXa wurde von Frau M. Dartmann im Arbeitskreis von Prof. B. Krebs, Münster ermittelt. Die Daten werden noch veröffentlicht.
- 9 K.-H. Dötz, M. Popall und G. Müller, J. Organomet. Chem., 334 (1987) 57; K.S. Chan, G.A. Peterson, T.A. Brandvold, K.L. Faron, C.A. Challener, C. Hyl Dahl und W.D. Wulff, J. Organomet. Chem., 334 (1987) 9.