

Preliminary communication

Reaktionen von Komplexliganden

XLVIII *. Carben-Liganden in intramolekularen Pauson–Khand-Reaktionen

Karl Heinz Dötz * und Jens Christoffers

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße,
W-3550 Marburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 22. November 1991)

Abstract

Pentacarbonyl[diallylamino(phenylethynyl)carbene]tungsten (I) undergoes an intramolecular Pauson–Khand reaction to give II under extraordinarily mild conditions.

Carbonyl-Carben-Komplexe des Fischer-Typs sind effiziente Reagentien für Metall-induzierte Cycloadditionen [2]. Darüber hinaus aktiviert die Metall-Carben-Struktur im Sinne der Isolobal-Analogie $O \leftrightarrow M(CO)_5$ ($M = Cr, Mo, W$) [3] α -ständige Mehrfachbindungen im Carbenliganden für [4 + 2] Cycloadditionen [4]. In Ausdehnung unserer Arbeiten über intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen [4b] untersuchten wir die Bereitschaft von Alken-Alkin-funktionalisierten Carbenliganden zur intramolekularen Pauson–Khand-Reaktion [5].

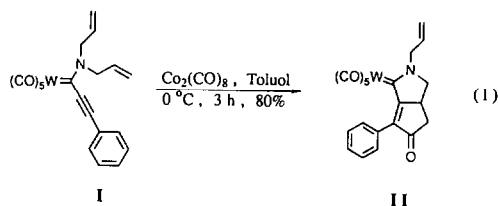
Die Kobalt-induzierte Pauson–Khand-Reaktion [6] bietet einen regioselektiven Zugang zu Cyclopentenonen und stellt daher eine wichtige Route zu biologisch interessanten Verbindungen dieses Strukturtyps dar [7]. Die Reaktion verläuft üblicherweise im Temperaturbereich von 60–120°C; sie ist auf terminale und innere Alkene und Alkine anwendbar, versagt aber nach bisherigen Befunden bei Akzeptor-substituierten Mehrfachbindungs-Systemen [8].

Wir berichten im folgenden, daß Alken-Alkin-funktionalisierte Carben-Komplexe, wie z.B. $(CO)_5W=C(C\equiv CC_6H_5)N(CH_2CH=CH_2)_2$ (I), in dem die Alkin-Komponente an die starke Metall-Carben-Akzeptorfunktion gebunden ist, in

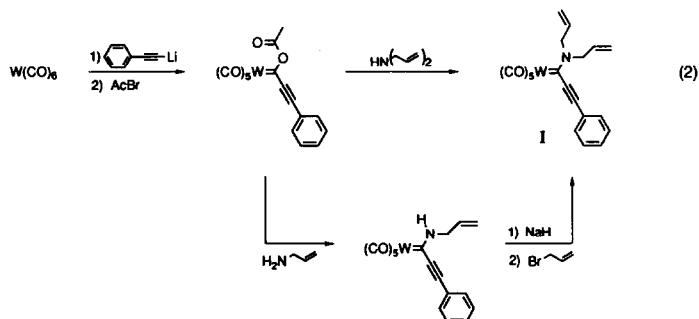
Correspondence to: Dr. K.H. Dötz, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg, Deutschland.

* XLVII. Mitteilung siehe Lit. 1.

Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bereits unterhalb von Raumtemperatur eine glatte Carbonylierung zum Pauson-Khand-Produkt II eingehen (Gl. 1) [9].



Die als Edukte benötigten Alken-Alkin-substituierten Carben-Komplexe sind nach bekannten Verfahren [4b, 10] in einer zwei- bzw. dreistufigen Reaktionsfolge aus Hexacarbonylwolfram zugänglich (Gl. 2). Für den Aminolyseschritt wurde an Stelle des Alkoxy-carben-Komplexes dessen Acetoxyanalogon gewählt [11], um die als Konkurrenzreaktion bekannte Addition desamins an die Alkinfunktion [10] zu unterdrücken. Hierfür erwiesen sich tiefe Reaktionstemperaturen und die Vermeidung eines Amin-Überschusses als vorteilhaft. Trotzdem verlief die direkte Aminolyse mit Diallylamin nur mit unbefriedigender Ausbeute, so daß der Umweg über den Monoallylcarben-Komplex und dessen Allylierung vorzuziehen ist [12].



Der Diallylaminocarben-Komplex I geht in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Toluol bei 0°C innerhalb von 3 Stunden eine glatte Cycloaddition ein. Nach chromatographischer Aufarbeitung wird der 3-Azabicyclooct-8-en-7-on-2-yliden-Komplex II in einer Ausbeute von 80% isoliert.

Dieses Ergebnis belegt, daß Carben-Komplexe des Fischer-Typs Cycloadditionen innerhalb des Carbenliganden unter besonders milden Bedingungen eingehen können, wobei – wie auch das Beispiel der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion zeigt [4b] – oft Grenzen der Unverträglichkeit mit funktionellen Gruppen überwunden werden. In Verbindung mit dem einfachen Zugang, auch zu gezielt funktionalisierten Verbindungen dieses Typs, und deren vielfältiger Carbenanellierungs- und Cycloadditionspalette ist daher auch eine interessante Ergänzung zur bisher bekannten Pauson-Khand-Chemie zu erwarten.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß sowie unter Inertgas (nachgereinigter Stickstoff) ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel

waren getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Typ 60, 0.06–0.2 mm) wurde einen Tag im Hochvakuum getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt.

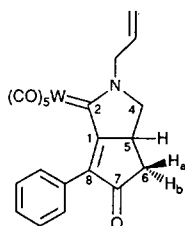
Pentacarbonyl[N,N-diallylamino(phenylethynyl)carben]wolfram (I)

0.51 g (5.0 mmol) Phenylacetylen werden in 20 ml Tetrahydrofuran bei -35°C mit 3.13 ml einer 1.6 M (5.0 mmol) Lösung von n-Butyllithium lithiiert. Nach 1-stündigem Rühren bei Raumtemperatur tropft man diese Lösung bei -40°C zu einer Suspension von 1.76 g (5.0 mmol) Hexacarbonylwolfram in 30 ml Tetrahydrofuran. Man rührt noch 2 h bei Raumtemperatur und ersetzt dann das Lösungsmittel durch 50 ml Dichlormethan. Anschließend werden bei -50°C 0.58 g (5.0 mmol) TMEDA und langsam 0.61 g (5.0 mmol) Acetylbromid zugetropft. Nach 1 h gibt man bei -78°C 0.29 g (5.0 mmol) Allylamin zu und rührt bei dieser Temperatur über Nacht weiter. Man filtriert über Celite, entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum und erhält nach Chromatographie an Kieselgel ($\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1/1$) 0.93 g (38%) feine rote Kristalle des N-Allylaminocarben-Komplexes (*E/Z* = 80/20). Ein Anteil von 0.493 g (1.0 mmol) dieses Isomerengemisches wird in 15 ml Tetrahydrofuran bei -78°C durch 0.0288 g (1.2 mmol) Natriumhydrid deprotoniert; nach 2 h gibt man 0.181 g (1.5 mmol) Allylbromid zu und rührt noch 1 h bei -78°C sowie 2 h bei 0°C . Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum und Chromatographie an Kieselgel ($\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3/1$) erhält man 0.32 g (61%) I in Form feiner roter Kristalle. Gef.: C, 45.03; H, 2.70; N, 2.41; Mol.-Masse massenspektrometrisch (EI-MS) 533 (bez. auf ^{184}W). $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_5\text{W}$ ber.: C, 45.05; H, 2.84; N, 2.63%; Mol.-Masse 533.18. IR (PE): 2170 ($\text{C}\equiv\text{C}$) m, 2063 (A_1) m, 1975 (B_1) w, 1943 (E, A_1) vs, 1643 ($\text{C}=\text{C}$) vw cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3 , δ (ppm), 300 Mz]: 7.45–7.48 (m, 2 H, *o*-CH), 7.35–7.37 (m, 3 H, *m*- und *p*-CH), 5.78–5.87 (m, 2 H, *E*- und *Z*- $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.40 (dd, 1 H, *Z*- $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHH}$, $J_{\text{cis}} = 10.2$ Hz, $J_{\text{gem}} = 1.1$ Hz), 5.34 (dd, 1 H, *Z*- $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHH}$, $J_{\text{trans}} = 17.0$ Hz, $J_{\text{gem}} = 1.1$ Hz), 5.31 (dd, 1 H, *E*- $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHH}$, $J_{\text{cis}} = 10.2$ Hz, $J_{\text{gem}} = 1.0$ Hz), 5.20 (dd, 1 H, *E*- $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHH}$, $J_{\text{trans}} = 17.1$ Hz, $J_{\text{gem}} = 1.0$ Hz), 4.69 (d, br, 2 H, *Z*- NCH_2 , $J = 5.9$ Hz), 4.54 (d, br, 2 H, *E*- NCH_2 , $J = 5.9$ Hz). $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR [CDCl_3 , δ (ppm), 75 MHz]: 230.42 [$\text{W}=\text{C}$, $J(^{13}\text{C}, ^{183}\text{W}) = 105$ Hz], 203.88 (*trans*-CO), 198.20 [*cis*-CO, $J(^{13}\text{C}, ^{183}\text{W}) = 127$ Hz], 131.76 (*o*-CH), 131.35 (*Z*- $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 130.43 (*p*-CH), 130.38 (*E*- $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 128.69 (*m*-CH), 126.57 ($\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$), 121.84 (*ipso*-C), 120.68 (*Z*- $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 119.90 (*E*- $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 92.81 ($\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$), 63.44 (*Z*- NCH_2), 57.18 (*E*- NCH_2).

Pentacarbonyl\{3-allyl-3-aza-8-phenyl-bicyclo[3.3.0]oct-8-en-7-on-2-yliden\}wolfram (II)

Eine Lösung von 0.121 g (0.227 mmol) I in 5 ml Toluol wird bei 0°C langsam zu einer Lösung von 0.0781 g (0.228 mmol) Octacarbonyldicobalt in 5 ml Toluol getropft. Nach 3 h entfernt man das Lösungsmittel im Hochvakuum, reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (CH_2Cl_2) und erhält so 0.102 g (80% bez. auf I) II in Form eines dunkelroten Öls. Gef.: C, 44.48; H, 2.86; N, 2.53; Mol.-Masse massenspektrometrisch (EI-MS) 561 (bez. auf ^{184}W). $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_6\text{W}$ ber.: C, 44.94; H, 2.69; N, 2.50%; Mol.-Masse 561.19. IR (CH_2Cl_2): 2063 (A_1) m, 1975 (B_1) w, 1929 (E, A_1) vs, 1713 ($\text{C}=\text{O}_{\text{Keton}}$) m, 1635 ($\text{C}=\text{C}$) vw cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ (ppm), 300 MHz): 7.24–7.37 (m, 5 H, H_{Aryl}), 5.85–5.98 (m, 1 H,

CH₂CH=CH₂), 5.45 (d, br, 1 H, CH₂CH=CHH, $J_{cis} = 10.2$ Hz), 5.37 (d, br, 1 H, CH₂CH=CHH, $J_{trans} = 17.1$ Hz), 4.61–4.75 (m, 2 H, NCH₂), 3.95–4.01 (m, 1 H, 5-CH), 3.38–3.50 (m, 2 H, 4-CH₂), 2.82 (dd, 1 H, 6-CH_a, $^2J_{gem} = 18.5$ Hz, $^3J = 6.3$ Hz), 2.40 (dd, 1 H, 6-CH_b, $^2J_{gem} = 18.5$ Hz, $^3J = 2.9$ Hz). ¹³C-({¹H})-NMR [CDCl₃, δ (ppm), 75 MHz]: 237.55 (2-C), 206.23 (7-C), 201.72 (*trans*-CO, $J(^{13}\text{C}, ^{183}\text{W}) = 125$ Hz), 197.24 [*cis*-CO, $J(^{13}\text{C}, ^{183}\text{W}) = 126$ Hz], 180.11 (1-C), 141.83 (8-C), 130.16, 129.91, 128.98, 128.25 (C_{Aryl}, CH₂CH=CH₂), 121.02 (CH₂CH=CH₂), 62.85 (NCH₂), 59.77 (5-C), 42.53 (4-C), 38.19 (6-C).



Dank. Wir danken der Studienstiftung des Deutschen Volkes, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260), dem Graduiertenkolleg "Metallorganische Chemie" und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 K.H. Dötz und H. Larbig, *J. Organomet. Chem.*, JOM22539.
- 2 Übersichten: (a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573; *Angew. Chem., Int. Engl.*, 23 (1984) 587; (b) W.D. Wulff, in B.M. Trost und I. Fleming (Hrsg.), *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon Press, Greenwich, 1990; (c) L.S. Hegeudus, *Pure Appl. Chem.*, 62 (1990) 691; (d) R. Aumann, in U. Schubert (Hrsg.), *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, S. 233; (e) K.H. Dötz, *New J. Chem.*, 14 (1990) 433.
- 3 (a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711; (b) F.G.A. Stone, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 85; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 89.
- 4 (a) W.D. Wulff, W.E. Bauta, R.W. Kaesler, P.J. Lankford, R.A. Miller, C.K. Murray und D. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 3642; (b) K.H. Dötz, R. Noack, K. Harms und G. Müller, *Tetrahedron*, 46 (1990) 1235.
- 5 N.E. Schore und M.C. Croudace, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 5436.
- 6 I.U. Khand, G.R. Knox, P.L. Pauson, W.E. Watts und M.I. Foreman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1973) 977.
- 7 (a) P. Magnus, C. Exon und P. Albaugh-Robertson, *Tetrahedron*, 41 (1985) 5861; (b) J. Mulzer, K.-D. Graske und B. Kirste, *Liebigs Ann. Chem.*, (1988) 891.
- 8 Übersichten: (a) P.L. Pauson, in A. de Meijere und H. tom Dieck (Hrsg.), *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin, 1988, S. 233; (b) N.E. Schore, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1081.
- 9 Ein ähnlicher Befund an einem verwandten System wird unabhängig von einer spanischen Arbeitsgruppe berichtet: F. Camps, J.M. Moreto, S. Ricart und J.M. Vinas, *IUPAC Symposium OMCOS 6*, Utrecht, 25.–28.8.1991.
- 10 E.O. Fischer und H.J. Kalder, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 57.
- 11 Vgl. L.S. Hegeudus, L.M. Schultze und J. Montgomery, *Organometallics*, 8 (1989) 2189.
- 12 Vgl. C. Alvarez, A. Parlier, H. Rudler, R. Yefsah, J.C. Daran und C. Knobler, *Organometallics*, 8 (1989) 2253.