

Preliminary communication

Reaktionen von Komplexliganden. LXIII [☆].
Diethylzink-induzierte Dimerisierung von Alkynylcarbenliganden:
Regioselektive Synthese eines Cyclopentenyliden-Komplexes

Karl Heinz Dötz ^{a,*}, Carmen Christoffers ^a, Paul Knochel ^b

^a Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn, Deutschland

^b Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-35043 Marburg, Deutschland

Eingegangen den 28. September 1994

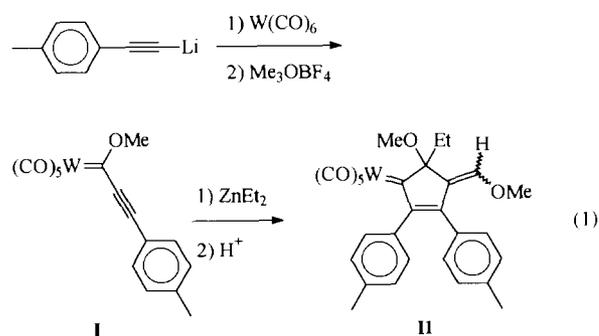
Abstract

After addition of diethylzinc pentacarbonyl[methoxy(4-methylphenyl)ethynylcarbene]tungsten **I** undergoes dimerization of the carbene ligand to give the *exo*-alkenylidenecyclopentenylidene complex **II**.

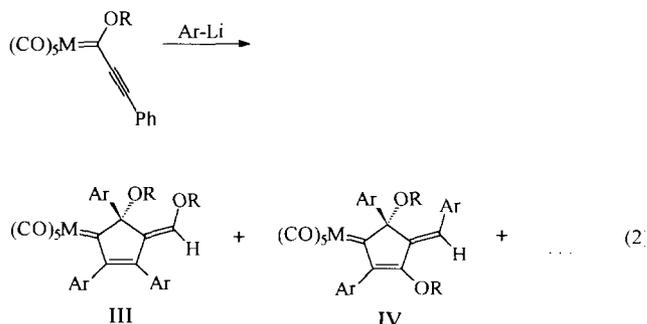
Keywords: Tungsten; Alkynylcarbene complexes; Dimerization; Diethylzinc; Cyclopentenylidene complexes

Carben-Komplexe des Fischer-Typs $(CO)_5M=C-(XR')R$ ($M=Cr, Mo, W$) haben sich als effiziente Reagentien in der organischen Synthese erwiesen [2]. Der Akzeptorcharakter der Metall-Carben-Funktion begünstigt sowohl Cycloadditionen als auch die Addition von Nucleophilen an ungesättigte Carbenliganden [3]. Bei der Addition von Aryllithium-Reagentien an Alkynylcarbenliganden wurde die Bildung isomerer Cyclopentenyliden-Komplexe beobachtet, die mit einer Konkurrenz von Michael-Addition versus direkter Addition an den Carbenkohlenstoff erklärt wurde [4]. Wir untersuchten nun das Additionsverhalten von Diethylzink, das als eine der ältesten metallorganischen Verbindungen, aktiviert durch Aminoalkohole, in der enantioselektiven Synthese ("Chiralitätsmultiplikation") eine wichtige Rolle spielt [5].

Der Alkynylcarben-Komplex **I**, nach der Fischer-Route aus Hexacarbonylwolfram und *p*-Tolylacetylen bequem zugänglich, reagiert in Tetrahydrofuran mit einem Überschuß von Diethylzink zu einem Additionsprodukt, das durch Protonierung an feuchtem Kieselgel abgefangen wird. Säulenchromatographische Reinigung liefert ein rotes Öl, das sich massenspek-



Scheme 1.



Scheme 2.

[☆] LXII. Mitteilung siehe Lit. [1].

* Corresponding author.

trometrisch und NMR-spektroskopisch als Alkylidencyclopentenyliden-Komplex **II** identifizieren läßt (Schema 1).

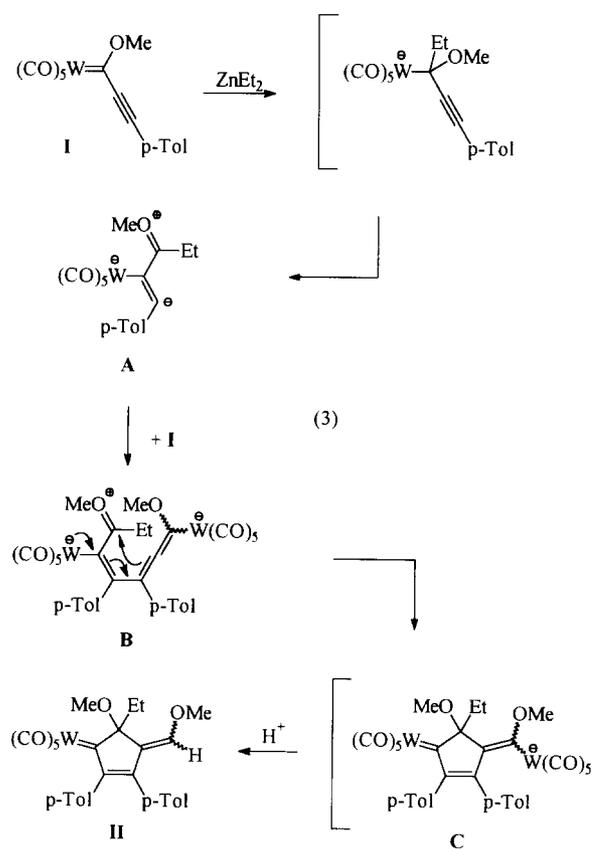
Sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt bei Raumtemperatur eine deutliche Signalverbreiterung; bei -40°C läßt sich jedoch anhand eines doppelten Signalsatzes das Vorliegen zweier Stereoisomere im Verhältnis von 54/46 nachweisen, die durch Rotation um die exocyclische Doppelbindung ineinander überführbar sind. Die auffällig niedrige Rotationsbarriere wird durch das ausgedehnte π -Elektronensystem verständlich, das sich von der *exo*-Enoletherfunktion über den Cyclopentenylidenring bis in die Carbonylliganden erstreckt.

Cyclopentenyliden-Komplexe des Typs **III** und **IV** wurden kürzlich bei der Addition von Aryllithium an Alkynylcarben-Komplexe erhalten und strukturell charakterisiert [4,6] (Schema 2). Als Schlüsselschritt eines möglichen Reaktionsmechanismus wurde eine konkurrierende regioenselektive Addition (α -Addition an den Carbenkohlenstoff versus Michael-Addition) eines durch Primäraddition des Aryllithium-Nukleophils an den Carbenkohlenstoff und nachfolgende 1,2-Metallwanderung entstehenden Anions an einen weiteren Alkynylcarben-Liganden vorgeschlagen [4]. Auf dieser Argumentationsgrundlage läßt die Addition des Diethylzink-Nukleophils an **I** ein Anion **A** erwarten, das wegen seiner Koordination an das Zink-Fragment als weiches Nukleophil eine Michael-Addition an ein weiteres Molekül **I** bevorzugt, die das Intermediat **B** liefert. Unter Ausbildung einer *exo*-Alkylidencyclopentenyliden-Brücke könnte dann eine Vinylcarbenkomplexanion-Zwischenstufe **C** durchlaufen werden, die unter protischen Bedingungen partiell demetalliert wird (Schema 3).

Der Cyclopentenyliden-Komplex **II** ist ein Beispiel für eine doppelt vinylog donorstabilisierte Metall-Carben-Einheit. Komplexe mit gesättigten Fünfring-Carbenliganden sind über verschiedene Syntheserouten zugänglich [7]; über Analoga mit einer α,β -endocyclischen Doppelbindung wurde bisher jedoch nur selten berichtet [4,8]. Die Kombination von endo- und exocyclischer Alkenfunktion macht Verbindungen des Typs **II** für vielfältige Folgeaktionen interessant.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß und mit Argon 4.6 = 99.996% (Messer Griesheim) als Inertgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Argon gesättigt. Das verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Typ 60, Korngröße 0.063–0.200 mm) wurde im Hochvakuum von Luftsauerstoff befreit und unter Argon aufbewahrt.



Schema 3.

Pentacarbonyl[methoxy(4-methylphenyl)ethynylcarben]wolfram (0) **I** [9]

2.54 ml (20.0 mmol) 4-Methylphenylethin werden in 50 ml THF bei -50°C mit 12.5 ml (20.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan lithiiert. Nach 5-minütigem Rühren tropft man diese Lösung bei -50°C zu einer Suspension von 7.04 g (20.0 mmol) Hexacarbonylwolfram in 30 ml THF. Man läßt 30 min bei -50°C und 30 min bei Raumtemperatur rühren - dabei wird das Reaktionsgefäß gegen Lichteinwirkung geschützt und ersetzt dann das Lösungsmittel durch 80 ml Dichlormethan. Anschließend werden bei -78°C 4.40 g (30.0 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat zugegeben, und es wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert über Kieselgel, entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum und erhält nach Chromatographie an Kieselgel ($\text{PE}/\text{Et}_2\text{O} = 3/1$, -3°C) 7.69 g (80%) **I** in Form von schwarz-rot glänzenden Kristallen.

Elementaranalyse: Gef.: C, 39.75; H, 2.09; ber.: C, 39.86; H, 2.09. Massenspektrometrie (HR-MS): Gef.: 484.0005; ber.: 484.0020 (bez. auf $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6^{186}\text{W}$). FT-IR (PE): 2152 ($\text{C}\equiv\text{C}$) w, 2070 (A_1) m, 1961 (E) vs, 1947 (A_1) sh cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ [Aceton- d_6 , δ (ppm), 400 MHz]: 7.61–7.59 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.35–7.32 (m, 2 H, CH_{Ar}), 4.45 (s, 3 H, OCH_3), 2.40 (s, 3 H, *para*- CH_3).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR [Aceton- d_6 , δ (ppm), 100 MHz]: 288.31 (W=C), 209.96 (*trans*-CO), 198.33 (*cis*-CO), 144.66 (*para*-C), 134.15 (*meta*-CH), 130.97 (*ortho*-CH), 130.24 (C \equiv C-C $_6$ H $_4$, C \equiv C-C $_6$ H $_4$ nicht beobachtet), 118.38 (*ipso*-C), 75.62 (OCH $_3$), 21.93 (*para*-CH $_3$).

Pentacarbonyl[5-ethyl-5-methoxy-4-(methoxymethylen)-2,3-bis(4-methylphenyl)cyclopent-2-en-1-yliden]wolfram (0) II

3.00 ml (6.00 mmol) einer 1.95 molaren Lösung von Diethylzink in THF werden bei 0°C zu einer Lösung von 0.99 g (2.05 mmol) I in 20 ml THF getropft. Nach 1 h Rühren bei 50°C wird die Lösung mit 5 g Kieselgel versetzt, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (PE/CH $_2$ Cl $_2$ = 3/1, -20°C) gereinigt. Es werden 0.28 g (40% bez. auf 2 eq. I) des roten öligen Komplexes II erhalten, der als Gemisch zweier Stereoisomere (A/B = 54/46) isoliert wird.

Massenspektrometrie (HR-MS): Gef.: 668.1195; ber.: 668.1161 (bez. auf C $_{29}$ H $_{26}$ O $_7$ ^{182}W). FT-IR (PE): 2073 (A $_1$) m, 1991 (B $_1$) w, 1956 (E) vs, 1946 (A $_1$) s cm $^{-1}$. ^1H -NMR [Aceton- d_6 , δ (ppm), 500 MHz, -40°C]: **IIA**: 7.45–7.18 (m, 8 H, C $_6$ H $_4$), 6.32 (s, 1 H, 4-C=CH), 4.92 (s, 3 H, 4-C=C-OCH $_3$), 3.47 (s, 3 H, 5-C-OCH $_3$), 2.33 (s, 6 H, *para*-CH $_3$), 2.03 (A-Teil eines ABX $_3$ -Systems, $^3J_{\text{AX}} = 7.40$ Hz, 1 H, CHH-CH $_3$), 1.92 (B-Teil eines ABX $_3$ -Systems, $^3J_{\text{BX}} = 7.40$ Hz, $^2J_{\text{BA}} = 12.95$ Hz, 1 H, CHH-CH $_3$), 0.66 (X-Teil eines ABX $_3$ -Systems, $^3J_{\text{XA}} = ^3J_{\text{XB}} = 7.40$ Hz, 3 H, CH $_2$ -CH $_3$); **II B**: 7.54–7.18 (m, 8 H, C $_6$ H $_4$), 6.58 (s, 1H, 4-C=CH), 4.24 (s, 3 H, 4-C=C-OCH $_3$), 3.40 (s, 3 H, 5-C-OCH $_3$), 2.30, 2.29 (2 s, 6 H, *para*-CH $_3$), 1.68 (A-Teil eines ABX $_3$ -Systems, $^3J_{\text{AX}} = 7.40$ Hz, $^2J_{\text{AB}} = 13.25$ Hz, 1 H, CHH-CH $_3$), 1.53 (B-Teil eines ABX $_3$ -Systems, $^3J_{\text{BX}} = 7.40$ Hz, $^2J_{\text{BA}} = 13.25$ Hz, 1 H, CHH-CH $_3$), 0.71 (X-Teil eines ABX $_3$ -Systems, $^3J_{\text{XA}} = ^3J_{\text{XB}} = 7.40$ Hz, 3 H, CH $_2$ -CH $_3$). $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR [Aceton- d_6 , δ (ppm), 125 MHz, -40°C]: **IIA**: 332.2 [W=C, $J(^{13}\text{C}, ^{183}\text{W}) = 106.8$ Hz], 210.0 (4-C=C), 203.8 [*trans*-CO, $J(^{13}\text{C}, ^{183}\text{W}) = 111.9$ Hz], 196.7 [*cis*-CO, $J(^{13}\text{C}, ^{183}\text{W}) = 127.2$ Hz], 157.1 (3-C), 145.8–127.6 (2-C, 4-C, C $_6$ H $_4$), 93.3 (5-C), 70.9 (4-C=C-OCH $_3$), 52.5 (5-C-OCH $_3$), 30.3 (CH $_2$ -CH $_3$), 21.0 (*para*-CH $_3$), 8.4 (CH $_2$ -CH $_3$); **II B**: 328.9 [W=C, $J(^{13}\text{C}, ^{183}\text{W}) = 103.4$ Hz], 210.0 (4-C=C), 205.0 [*trans*-

CO, $J(^{13}\text{C}, ^{183}\text{W}) = 118.7$ Hz], 197.9 [*cis*-CO, $J(^{13}\text{C}, ^{183}\text{W}) = 128.8$ Hz], 152.8 (3-C), 145.8–127.6 (2-C, 4-C, C $_6$ H $_4$), 93.2 (5-C), 68.1 (4-C=C-OCH $_3$), 52.3 (5-C-OCH $_3$), 30.8 (CH $_2$ -CH $_3$), 21.1 (*para*-CH $_3$), 8.7 (CH $_2$ -CH $_3$).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260), den Graduiertenkollegs "Metallorganische Chemie" und "Spektroskopie isolierter und kondensierter Moleküle" und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] K.H. Dötz, J. Christoffers, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] Übersichten: (a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587; (b) W.D. Wulff, in B.M. Trost und I. Fleming (Hrsg.), *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon, Greenwich, 1991; (c) L.S. Hegeudus, *Pure Appl. Chem.*, 62 (1990) 691.
- [3] (a) E.O. Fischer, H.J. Kalder, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 57; (b) F. Camps, A. Llebaria, J.M. Moreto, S. Ricart und J.M. Vinas, *J. Organomet. Chem.*, 401 (1991) C17; (c) F. Stein, M. Duetsch, R. Lackmann, M. Noltemeyer und A. de Meijere, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1669; (d) M. Duetsch, R. Lackmann, F. Stein und A. de Meijere, *Synlett*, (1991) 324; (e) R. Aumann, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 2773; (f) M. Duetsch, F. Stein, R. Lackmann, E. Pohl, R. Herbst-Irmer und A. de Meijere, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 2051; (g) R. Aumann, P. Hinterding, C. Krüger und R. Goddard, *J. Organomet. Chem.*, 459 (1993) 145; (h) R. Aumann und P. Hinterding, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 421.
- [4] H. Fischer, T. Meisner und J. Hofmann, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1799.
- [5] R. Noyori, S. Suga, S. Okada, K. Kawai und M. Kitamura, in K.H. Dötz und R.W. Hoffmann (Hrsg.), *Organic Synthesis via Organometallics*, Vieweg, Braunschweig 1991, S. 311.
- [6] Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Fischer für die Übermittlung NMR-spektroskopischer Daten.
- [7] (a) R.B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1922; (b) C.P. Casey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1970) 1220; (c) C.P. Casey und R.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3554; (d) C.P. Casey und R.L. Anderson, *J. Organomet. Chem.*, 73 (1974) C28; (e) F.A. Cotton und C.M. Lukehart, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2672; (f) C.H. Game, M. Green, J.R. Moss und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 351; (g) K.H. Dötz, W. Sturm und H.G. Alt, *Organometallics*, 6 (1987) 1424.
- [8] (a) L. Lattuada, E. Licandro, S. Maiorana, H. Molinari und A. Papagni, *Organometallics*, 10 (1991) 807; (b) J. Christoffers und K.H. Dötz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 1811.
- [9] Darstellung analog E.O. Fischer und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 35 (1972) C47.