

DARSTELLUNG UND REAKTIONEN VON
TRICARBONYL-(TRIMETHYLSILOXY-1,3-CYCLOHEXADIEN)-EISEN-KOMPLEXEN

Franz Effenberger* und Michael Keil

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 7000 Stuttgart 80, Germany

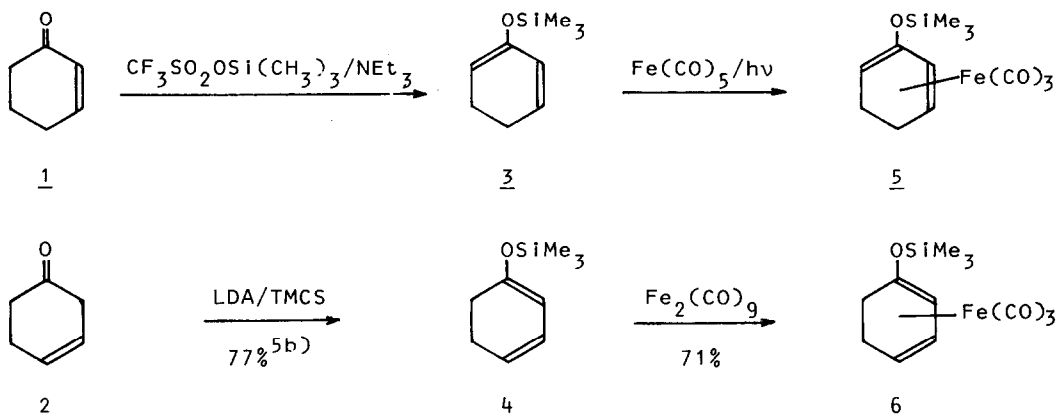
Tricarbonyl(trimethylsiloxy-1,3-cyclohexadien)iron complexes, 5 and 6, react with triphenylmethyl tetrafluoroborate by elimination of both, hydride and the trimethylsilyl group, to give 9 and 10. The tricarbonyl(1,3-cyclohexadienyl)iron salt, 11, resulting from hydrolysis of 9, reacts with nucleophiles to afford 5-substituted tricarbonyl(2-hydroxy-1,3-cyclohexadien)iron complexes, 12.

Tricarbonyl-1,3-cyclohexadien-eisen-Komplexe haben in den letzten Jahren zunehmend Bedeutung in der Synthese erlangt, da sie durch Hydridabstraktion leicht in die durch die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe stabilisierten Cyclohexadienyl-Kationen zu überführen sind, die mit den verschiedensten Anionen stereo- und regiospezifisch reagieren^{1,2)}.

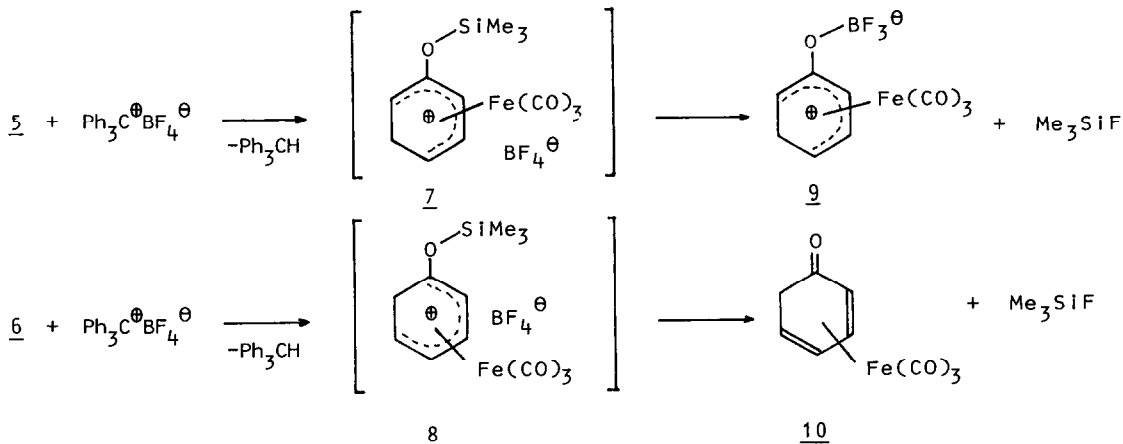
Ein Zugang zu O-funktionellen 1,3-Cyclohexadienen, die normalerweise über eine BIRCH-Reduktion aus entsprechend substituierten Benzolderivaten erhalten werden³⁾, und die uns im Rahmen unserer Aromatenarbeiten⁴⁾ besonders interessierten, sollte evtl. auch über eine O-Silylierung von Cyclohexenonen möglich sein.

Die Silylierung der Cyclohexenone 1 bzw. 2 mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Trimethylchlorsilan (TMCS)⁵⁾ ergibt die Siloxy-cyclohexadiene 3 bzw. 4 in fast reiner Form (der Isomerenanteil von 4 in 3 bzw. von 3 in 4 ist $\leq 5\%$), die sich ohne Isomerisierung in die Tricarbonyleisen-Komplexe 5 bzw. 6 überführen lassen. Besonders vorteilhaft verläuft die Silylierung von 1 mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester/Triethylamin zu 3, das in Lösung direkt mit Eisenpentacarbonyl weiter umgesetzt werden kann. Die Bildung der Verbindungen 5 und 6 auf einem analogen Weg wurde in der Literatur erwähnt²⁾, allerdings

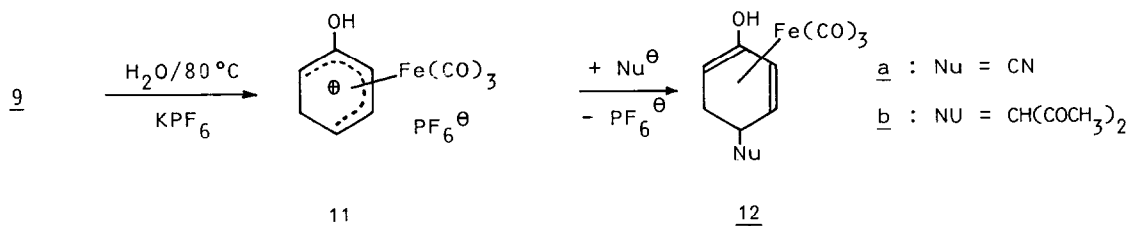
ohne experimentelle Angaben.



Die Hydridabspaltung aus 5 bzw. 6 mit Triphenylmethyltetrafluoroborat verläuft anders als bei den vergleichbaren Methoxyverbindungen³⁾. Das Tetrafluoroborat-Ion reagiert sofort mit den primär gebildeten Cyclohexadienyl-Komplexen 7 bzw. 8 unter Abspaltung von Fluortrimethylsilan zu den Tricarbonyleisen-Komplexen 9 bzw. 10:



Die Verbindung 9 kann mit Wasser hydrolysiert und mit Kalium-hexafluorophosphat in das komplexierte Salz 11 übergeführt werden, das mit Nucleophilen zu den Hydroxy-cyclohexadien-Komplexen 12 reagiert. Von Tricarbonyleisen-Komplexen mit Enolstruktur sind bisher in der Literatur nur Butadienderivate beschrieben⁶⁾.



Die Verbindung 11 stellt die durch Eisentricarbonyl stabilisierte WHELAND-Zwischenstufe des in meta-Stellung protonierten Phenols dar. Alle Versuche, enolisierbare Phenole oder isolierte WHELAND-Zwischenstufen⁷⁾ in Tricarbonyleisen-Komplexe des Typs 10 oder 11 zu überführen, schlugen fehl, da unter den angewandten Reaktionsbedingungen vermutlich ihre Zerfallsgeschwindigkeit größer als ihre Bildungsgeschwindigkeit ist.

Experimente: 1 (50 mmol) wird in NEt₃ (60 mmol) und Et₂O (150 mmol) bei 0°C mit CF₃SO₃Si(CH₃)₃ (60 mmol) versetzt. Nach 2 h Rühren bei 20°C wird die obere Phase abgetrennt und mit Fe(CO)₅ (100 mmol) 8 h im UV belichtet. Ausb. nach Kugelrohrdestillation 57% 5 [IR 2040, 1960 cm⁻¹ (C=O); NMR (CDCl₃) δ 5.18 (H3), 3.32 (H1), 2.71 (H4), 1.3-2.0 (H5,H6), 0.28 ppm (CH₃); MS (m/e) 308 (M⁺)]. Aus äquimolaren Mengen 5 und Ph₃CBF₄ (3.2 mmol) erhält man nach bekanntem Verfahren³⁾ 90% 9 [IR 2095, 2045 cm⁻¹ (C=O), 1110, 1080 (OBF₃); ¹¹B-NMR (CD₃CN/BF₃·OEt₂ ext.) 0.5 ppm (Quadruplett 5 Hz), ¹H-NMR (CD₃CN) δ 6.88 (H3), 5.82 (H4), 4.17 (H5), 3.83 (H1), 2.98 (H6 endo), 2.04 ppm (H6 exo)] als hellgelben Feststoff, dessen Hydrolyse (H₂O, 80°C, 1h) und anschließende Fällung mit KPF₆ 76% 11 [IR 2105, 2050 cm⁻¹ (C=O); NMR (CD₃CN) δ 8.77 (OH), 6.45 (H3), 5.76 (H4), 4.10 (H5), 3.23 (H1), 2.90 (H6 endo), 2.18 ppm (H6 exo)] ergibt. Addition von NaCN (in H₂O, 20°C, 7h) führt zu 61% 12a, von CH₂(COCH₃)₂/NEt₃ (1:1) (in CH₃CN, 20°C, 3d) zu 40% 12b [IR 2045, 1970 cm⁻¹ (C=O); NMR (CDCl₃) δ 5.25 (OH), 5.16 (H3), 3.31 (C⁵CH), 3.22 (H1), 2.68 (H5), 2.43 (H4), 2.19, 2.08 (CH₃), 2.13 (H6 endo), 1.25 ppm (H6 exo); MS (m/e) 334 (M⁺)].

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und durch ein NATO research grant (Nr. 1602) gefördert.

Literatur

- 1) A.J.Pearson, *Accounts Chem.Res.* 13, 463 (1980); dort weitere Lit.-Zitate.
- 2) A.J.Birch, *Ann.N.Y.Acad.Sci.* 333, 107 (1980); dort weitere Lit.-Zitate.
- 3) a) A.J.Birch, P.E.Cross, J.Lewis, D.A.White und S.B.Wild, *J.Chem.Soc.(A)* 1968, 332; b) A.J.Birch und K.B.Chamberlain, *Org.Synth.* 57, 107 (1977).
- 4) a) F.Effenberger, P.Menzel und W.Seufert, *Chem.Ber.* 112, 1660 (1979);
b) F.Effenberger, *Angew.Chem.* 92, 147 (1980); *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* 19, 151 (1980); dort weitere Lit.-Zitate.
- 5) a) G.M.Rubottom und J.M.Gruber, *J.Org.Chem.* 42, 1054 (1977); b) I.Flemming, J.Goldhill und I.Paterson, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3205.
- 6) a) C.H.De Puy, R.N.Green und T.E.Schroer, *Chem.Commun.* 1968, 1225;
b) C.H.De Puy und C.R.Jablonski, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3989.
- 7) F.Effenberger, K.E.Mack, K.Nagel und R.Niess, *Chem.Ber.* 110, 165 (1977).
- 8) H.C.Marsmann und H.G.Horn, *Z.Naturforsch.* 27b, 1450 (1972).

(Received in Germany 10 March 1981)