

0040-4039(93)E0289-V

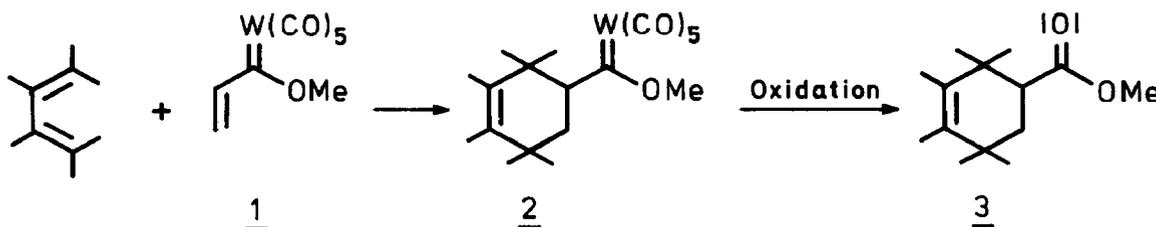
DIE REAKTIVITÄT VON PENTACARBONYL- [METHOXY-VINYLCARBEN]-WOLFRAM ALS DIENOPHIL BEI (4 + 2)-CYCLOADDITIONEN

Holger Adam, Thomas Albrecht und Jürgen Sauer *

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
D-93040 Regensburg, Germany

Abstract: The vinyl-methoxy-carbene complex **1** shows dienophilic reactivity comparable to maleic anhydride in (4 + 2)-cycloadditions. The reactions of **1** with unsymmetrical 1,3-dienes are stereo- and regioselective.

Seit ihrer Entdeckung durch Fischer ¹⁾ haben die Carbenkomplexe ständig an Bedeutung gewonnen. Die Vinyl-alkoxy-carben-Komplexe erwiesen sich, wie jüngst umfangreiche präparative Studien von Wulff ²⁾ und Dötz ³⁾ zeigten, als reaktive 2 π -Komponenten bei inter- und intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen. Da sich die zum Teil sehr rasch bildenden (4 + 2)-Addukt-Komplexe **2** bereits durch milde Oxidationsmittel vom Metall befreien und in die entsprechenden Carbonylverbindungen **3** überführen lassen, bietet sich somit ein neuer Weg, mit Hilfe stöchiometrischer Mengen von Vinylcarben-metall-Komplexen Cycloadditionen durchzuführen. Die Reaktionen verlaufen sehr rasch, regio- und stereoselektiv und ähneln den durch Lewis-Säuren katalysierten Cycloadditionen ²⁾.



Unser Interesse an Geschwindigkeitsphänomenen bei (4 + 2)-Cycloadditionen ⁴⁾ veranlaßte uns zu einer systematischen kinetischen Studie mit Pentacarbonyl-[methoxy-vinyl-carben]-wolfram **1** als Dienophil, über die wir hier berichten.

Bei präparativen Versuchen erwies sich **1**, wie schon von Wulff beobachtet ⁵⁾, als wesentlich regio- und endo-selektiver als Acrylsäuremethylester, jedoch als weniger selektiv als die Kombination Acrylester/Lewis-Säure ^{5,6)}. Cyclopentadien ergab mit **1** ein 93:7 endo-exo-Gemisch, während Cyclohexadien das Dienophil **1** ausschließlich zum endo-Addukt anlagerte. 1-bzw. 2-Methoxy-butadien lieferten innerhalb der NMR-Genauigkeit nur ortho- (cis:trans = 77:23) bzw. para-Addukt. Die mit 1- und 2-Methylbutadien erhaltenen Ergebnisse stimmen mit denen bei Wulff ⁵⁾ überein.

Tab. 1 enthält die kinetischen Daten ⁷⁾ für die Umsetzung von Carben-Komplex **1** mit verschiedenen Dienen in Dioxan und Methylenchlorid. Diese k_2 -Werte korrelieren bei logarithmischer Auftragung mit $r = 0,999$.

Folgende Schlußfolgerungen lassen sich aus den kinetischen Daten der Tab. 1-3 ziehen:

1. Bei den von uns untersuchten Reaktionen handelt es sich um $\text{HOMO}_{\text{Dien}}\text{-LUMO}_{\text{Phil}}$ -kontrollierte DIELS-ALDER-Reaktionen. Dies bestätigt auch ein negativer ρ -Wert von $-0,57$ ($r = 0,999$) für die Reaktion des Komplexes **1** als Dienophil mit *m*- und *p*-substituierten 1-Phenyl-butadienen ⁸⁾.
2. Auffallend beim Vergleich mit TCNE als Dienophil ist die geringere Reaktivität von **1** bei Umsetzung mit 1-substituierten Dienen verglichen mit den 2-Isomeren (s. Tab. 2). Wir führen dies auf einen hemmenden sterischen Effekt des großen $\text{W}(\text{CO})_5$ -Liganden bei der Reaktion mit den 1-substituierten Dienen zurück.
3. Die Solvensabhängigkeit der k_2 -Werte ist gering (Tab. 1); die k_2 -Werte in Dioxan und Methylenchlorid korrelieren mit $r = 0,999$. In Acetonitril verlaufen die Cycloadditionen mit einer Reihe von Dienen (Cyclopentadien, 1- und 2-Methylbutadien, 2-Methoxybutadien) etwa 10-20 mal rascher als in *n*-Hexan (Tab. 3). Der Übergangszustand der Cycloaddition ist somit nur unwesentlich polarer als der Grundzustand.

Tab. 3 Solvensabhängigkeit der Reaktion von Komplex **1** als Dienophil mit 1,3-Dienen in (4+2)-Cycloadditionen, Werte für $10^4 \cdot k_2$ [l/mol · s], 30 °C

Dien/Solvans	<i>n</i> -Hexan	Dioxan	Acetonitril	$\frac{k_{\text{Acetonitril}}}{k_{\text{Hexan}}}$
Cyclopentadien	367	1085	4560	12
2-Methoxy-butadien	12.0	50.5	296	25
2,3-Dimethyl-butadien	3.03	17.7	63	21
2-Methyl-butadien	1.61	8.6	13.1	8.1
1-Methyl-butadien	0.15	0.67	1.62	11

4. Aus der Temperaturabhängigkeit der k_2 -Werte für das System **1** + Cyclopentadien ergibt sich $\Delta H^\ddagger = 7.5$ (kcal/mol) und $\Delta S^\ddagger = -38$ (eu). Der stark negative Wert der Aktivierungsentropie liegt im normalen Bereich konzertierter (4+2)-Cycloadditions-Reaktionen ⁴⁾.
5. Die Reaktivität von **1** entspricht etwa der von Maleinsäureanhydrid, wie ein Literatur-Vergleich lehrt ⁹⁾. Acrylsäuremethylester, das Sauerstoff-Analogon des *W*-Komplexes **1**, ist etwa 2000 - 20 000 mal weniger reaktiv als der *W*-Carben-Komplex. Die Lewis-Säure-Katalyse ist jedoch, wie der Vergleich unserer kinetischen Daten mit denen von Inukai und Kojima zeigt ¹⁰⁾ noch um einen Faktor von ca. 40-70 (Butadien, Isopren als Diene) wirksamer; auch ortho- und endo-Selektivitäten sind in Gegenwart von AlCl_3 und BF_3 noch ausgeprägter.
6. Vinylcarben-Komplexe des Wolframs und anderer Übergangsmetalle stellen somit hochreaktive und selektive 2π -Komponenten für (4+2)-Cycloadditionen dar; sie werden allerdings hinsichtlich Reaktivität und Selektivität noch deutlich von durch Lewis-Säuren katalysierte Reaktionen übertroffen. Ein Nachteil der Lewis-Säure-Katalyse ist jedoch die Empfindlichkeit mancher funktioneller Gruppen und die Polymerisationsneigung vieler Diene in Gegenwart von Lewis-Säuren; hier bieten sich Vinylcarben-Komplexe als reaktive Substituenten an.

Tab. 1 Reaktivität von Pentacarbonyl-[methoxy-vinyl-carben]-wolfram **1** als Dienophil gegenüber verschiedenen 1,3-Dienen bei (4+2)-Cycloadditionen. Werte für $10^4 \cdot k_2$ [l/mol·s]. In Klammern $10^4 \cdot k_2$ -Werte für die (4+2)-Cycloaddition mit Maleinsäureanhydrid

1,3-Dien	30 °C, Dioxan		20 °C, CH ₂ Cl ₂
Cyclopentadien	1 085	(920)	894
2-Phenyl-butadien	159	-	-
2-Methoxy-butadien	50.5	-	33.9
trans-1-Methoxy-butadien	20.2	(8.41)	12.5
2,3-Dimethyl-butadien	17.7	(3.36)	10.9
2,3-Dimethoxy-butadien	16.6	-	10.1
2-Methyl-butadien	8.6	(1.54)	5.0
Cyclohexadien	1.78	(1.32)	0.84
trans-1-Phenyl-butadien	0.88	-	-
trans-1-Methyl-butadien	0.67	(2.27)	0.28
Butadien	0.60	(0.68)	0.24
trans,trans-1,4-Dimethylbutadien	0.25	-	-

Tab. 2 Reaktivitätsvergleich für 1- und 2-substituierte Diene gegenüber Tetracyanoethylen (TCNE) und Carben-Komplex **1**; k_{rel} -Werte [l/mol·s] bei (4+2)-Cycloadditionen

Dien	TCNE	Komplex 1
	[20 °C, CH ₂ Cl ₂]	[30 °C, Dioxan]
1-Methoxy-butadien	50 900	34
2-Methoxy-butadien	1 750	84
1-Phenyl-butadien	380	1.5
2-Phenyl-butadien	190	260
1-Methyl-butadien	103	1.12
2-Methyl-butadien	45	14
Butadien	≡ 1.00	≡ 1.00
1,4-Dimethyl-butadien	1 660	0.42

Danksagung: Der Volkswagenstiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG sei für großzügige finanzielle Förderung aufrichtig gedankt.

Literatur

Herrn Professor Dr. H. Nöth mit besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet.

1. E. O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645. J. Wilson und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *57*, 63.
2. W. D. Wulff und T.S. Powers, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2381. B. A. Anderson, W. D. Wulff, T.S. Powers, S. Tribbitt und A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10 784. W. D. Wulff: Transition Metal Carbene Complexes in Organic Synthesis, in *Advances in Metal-Organic Chemistry*, L. S. Liebeskind ed., Jai Press, Inc., London 1989. Dort alle früheren Publikationen.
3. K. H. Dötz in *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin 1987. K. H. Dötz: Carbene Complexes in Organic Synthesis, in *Transitions Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983. K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*, 587. K. H. Dötz, R. Noack und K. Harms, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 1235. Dort alle früheren Publikationen.
4. J. Sauer, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 233; **1967**, *79*, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 211; **1967**, *6*, 16. R. Sustmann und J. Sauer, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 779. R. Sustmann, M. Böhm und J. Sauer, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 883. A. Mielert, C. Braig, J. Sauer, J. Martelli und R. Sustmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 954. J. Drexler, R. Linder Mayer, M. A. Hassan und J. Sauer, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 2559. F. Thalhammer, U. Wallfahrer und J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 6851. A. Maier und J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 6855 und frühere Arbeiten.
5. W. D. Wulff, W. E. Banta, W. R. Kaesler, J. P. Lankford, R. A. Miller, C. K. Murray und D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3642.
6. Bei allen präparativen Versuchen zeigten die 250 MHz-NMR-Spektren der Addukt-Komplexe **2** eindeutig und vollständig verlaufende Reaktionen für die Cycloadditionen von **1** an. Oxidation mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ lieferte die Addukte **3**, welche durch GC-MS-Kopplung und Vergleich mit authentischen Verbindungen identifiziert und analysiert wurden; Details s. bei Dissertation T. Albrecht, Universität Regensburg 1992.
7. Für RG-Messungen wurde das Verschwinden der für **1** typischen Absorptionsbande zwischen 410-420 nm verfolgt (Umsatzbereich 10-90%, Reproduzierbarkeit der k-Werte meist besser als 5%).
8. Geplante Dissertation H. Adam, Universität Regensburg 1994.
9. C. Rücker, D. Lang, J. Sauer, H. Friege und R. Sustmann, *Chem. Ber.* **1986**, *113*, 1663.
10. T. Inukai und T. Kojima, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 924.

(Received in Germany 20 October 1993; accepted 22 November 1993)