

Journal of Organometallic Chemistry, 391 (1990) C7–C11
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 21032PC

Preliminary Communication

Organische Synthesen mit Übergangsmetall-Komplexen

XLIX *. Pyrrole aus einem Aminocarben-Chromkomplex und Alkinen: Synthese eines neuartigen β -Tripyrrans sowie eines cyclischen β -Trispyrrols

Rudolf Aumann* und Heinrich Heinen

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

(Eingegangen den 19. April 1990)

Abstract

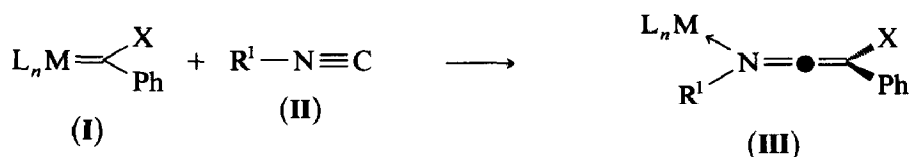
A β -tripyrane **XI** and a cyclic β -trispyrrole **XII** were obtained by means of a novel two-step pyrrole synthesis from pentacarbonyl(1-amino-1-phenylmethylene)-chromium **IV** via an intermediate iminocarbene complex **VI**. **VI** adds alkynes **VIIa–e** to give the 1*H*-pyrroles **Xa–e**. **Xe** undergoes a rapid self-condensation with the formation of **XI** and **XII**.

Übergangsmetall-Carbenkomplexe werden zunehmend häufig als stöchiometrische Reagentien für Synthesen carbocyclischer [2] und heterocyclischer Ringe [3] eingesetzt. In letzter Zeit sind aus Alkoxy-Carbenkomplexen und Isocyaniden so unterschiedliche Verbindungen, wie Azetidine [4a,b], 2,3-Dihydroazete [4c], Pyrrole [4b,d], Indole [4e], 3-Imidazoline [4f], δ -Carboline [4g], Imidazolidine und Oxazolidine [4h] hergestellt worden. Diese Vielfalt von *N*-Heterocyclen geht jedoch aus gemeinsamen Schlüsselverbindungen hervor, nämlich Ketenimin-Zwischenstufen ("NCC-Komplexen") **III**, die sich durch Insertion der Isocyanide **II** in die M=C Bindungen [3g,3k,4–6] von **I** bilden (Schema 1).

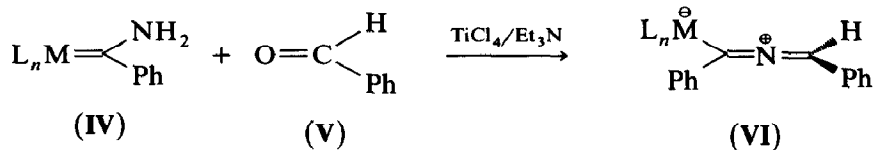
Wir berichten jetzt über ein neues Darstellungsverfahren für *N*-Heterocyclen aus Iminocarben-Komplexen (2-Aza-allenyl- oder "CNC"-Komplexen) vom Typ **VI** [7–9]. Interessanterweise sind "NCC"-Komplexe **III** und "CNC"-Komplexe **VI** komplementäre Synthese-Bausteine. Sie liefern *N*-Heterocyclen von jeweils unterschiedlicher Regiochemie bezüglich der eingebauten Stickstoffatome.

Man erhält **VI** sehr einfach durch Kondensation des Aminocarben-Chromkomplexes **IV** mit einem Aldehyd **V** [9] (Schema 1). **VI** ist wesentlich reaktiver als **IV**.

* XLVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

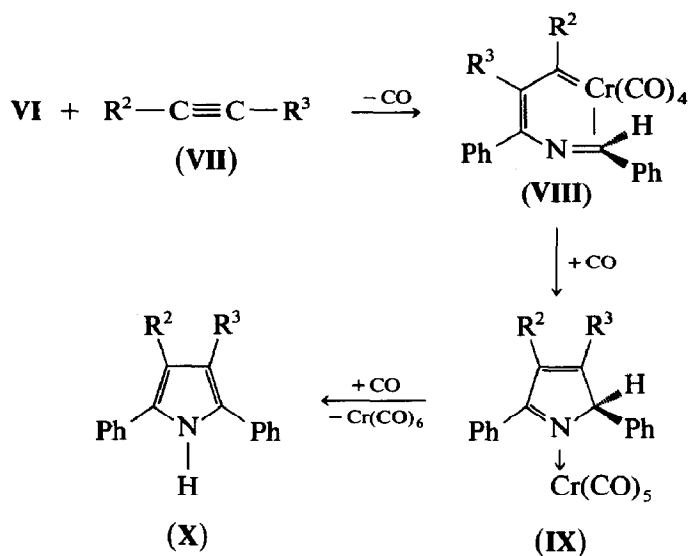


($\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5, \text{Mo}(\text{CO})_5, \text{W}(\text{CO})_5$; $\text{X} = \text{OR}[5,6], \text{SR}[7], \text{N} = \text{CXR}[8]$)



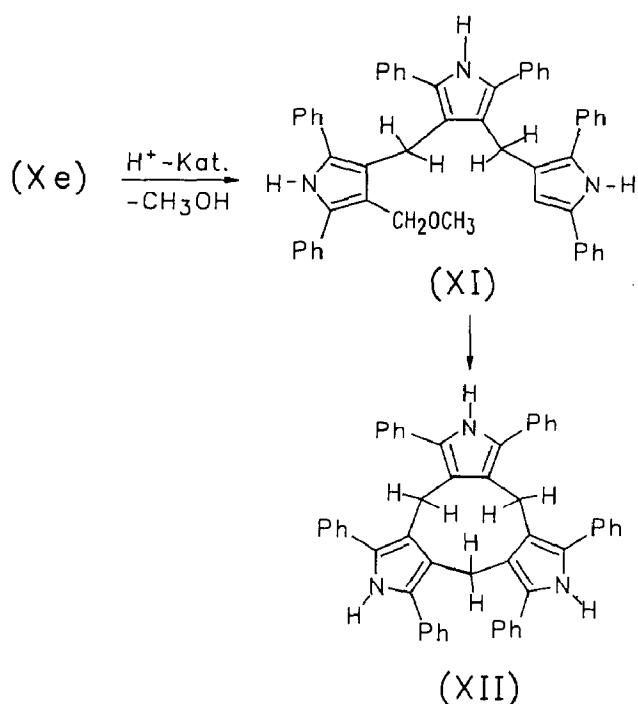
($\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5$)

Schema 1. Bildungsweise von "NCC"-Komplexen III [3g,3k,4–6] sowie von "CNC"-Komplexen VI [9]; Reaktionsbedingungen für die Eintopf-Synthese von VI aus IV: Ether oder Toluol, -20°C , 20 min; SiO_2 ; 60% isolierte Ausbeute an VI.



	R^2	R^3	Ausbeute (%)	Schmelzpunkte ($^\circ\text{C}$)
Xa	Me	NEt_2	26	öl
Xb	Me	Me	48	140
Xc	H	Ph	41	138
Xd	Ph	Ph	42	208
Xe	H	CH_2OMe	55	105

Schema 2. Reaktionsweg für die Bildung von 2H-Pyrrol-Komplexen IX und 1H-Pyrrolen X aus VI und VII.



Schema 3. Bildung des neuartigen β -Tripyrrans **XI** sowie des cyclischen β -Trispyrrols **XII** aus dem Monopyrrol **Xe**; Reaktionsbedingungen: $CDCl_3$, 0,1 mol% HCl, $20^\circ C$, 1 d.

und addiert bereits unter milden Bedingungen Isocyanide [6] oder Inamine [10] unter Insertion der $N\equiv C$ - bzw. $C\equiv C$ -Einheiten in die (M,C)-Bindung. Mit Alkinen **VIIa–e** bildet **VI** in THF oder Cyclohexan bei $80^\circ C$ in 1–3 h die 1*H*-Pyrrole **Xa–e** durch Metall-induzierte Cycloadditionen. Diese verlaufen über metallacyclische Zwischenstufen **VIII** und 2*H*-Pyrrol-Komplexe **IX** (Schema 2). **IXa** wurde kristallin isoliert.

Obwohl in letzter Zeit Reaktionen von Aminocarben-Komplexen mit Alkinen mehrfach untersucht worden sind [3], gibt es bisher nur zwei Mitteilungen über die Bildung von NH-Pyrrolen [9,10] aus diesen Verbindungen. Verfahren zur Darstellung von Pyrrolen [11] sind von besonderem Interesse, da diese als wichtige Strukturelement in zahlreichen Naturprodukten, wie z.B. von Porphyrinen vorkommen. Unsere Synthese läuft unter milden und neutralen Bedingungen ab. Daher lassen sich mit ihr auch sehr labile Pyrrolderivate, z.B. **Xe** herstellen. **Xe** enthält sowohl ein nucleophiles als auch ein elektrophiles Zentrum. Säure-Spuren reichen bereits aus, um eine quantitativ verlaufende Selbstkondensation dieser Verbindung unter Eliminierung von Methanol zu induzieren. Dabei entsteht das Trimer **XII** (Schema 3). **XII** ist ein Prototyp einer bisher unbekannten Verbindungsklasse cyclischer β -Trispyrrole. Die Reaktion verläuft über ein β -Tripyrran **XI**, das kristallin isoliert und unter Säure-Katalyse glatt in **XII** umgewandelt werden kann. Das Tris(pyrrolo)cyclononan **XII** weist ein Wannenkonformation [12] auf, die auf Grund

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

sterischer Wechselwirkungen zwischen den α -Phenylgruppen jedoch verdrillt ist. Dies wurde sowohl durch MMX-Kraftfeldrechnungen [13] als auch durch eine Röntgenstruktur-Analyse [14*] bestätigt.

Ausgewählte spektroskopische Daten von Xe. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.50 (1H, s breit, NH), 7.52–7.20 (10H, m, 2 Ph), 6.60 (1H, 4J 3 Hz, 4-H), 4.42 (2H, s, OCH_2), 3.44 (3H, s, OCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 132.4, 132.3, 132.0, 131.8 (1:1:1:1, C-2,5 und 2 C-*i* Ph); 128.8, 128.7, 126.9, 126.2, 123.8 (2:2:2:1:1:2, je CH 2 Ph); 119.0 (C-3), 109.3 (C-4), 67.3 (OCH_2), 57.4 (OCH_3). IR (Film), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu}$ 3427.5 (20) und 3290.6 (40) breit ($\nu(\text{N-H})$), 1074.3 (100) ($\nu(\text{C-O})$). MS (70 eV): m/z (%), 264 (30) [$M+1$], 263 (80) [M^+], 233 (50), 232 (100) [$M - \text{OCH}_3$], 230 (40), 217 (20), 132 (20), 128 (30), 116 (50), 115 (70).

XI: Schmp. 220 °C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C): δ 8.05 (3H, s, 3 NH); 7.32, 7.04, 4.16 (12:12:6, dtt 6 Ph), 4.16 (6H, s, 3 CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 133.7, 128.8 (6:6, 3 C-2,5 und 3 C-*i* Ph), 121.0 (3 C-3,4); 128.5, 127.2, 126.0 (12:12:6, 6 Ph); 22.0 (3 CH_2). IR (Film), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu}$ 3452 ($\nu(\text{N-H})$). MS (70 eV): m/z (%), 694 (40) [$M+1$], 693 (50) [M^+], 617 (35) [694 – Ph], 616 (40) [$M - \text{Ph}$], 462 (40) [$M - \text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}$], 231 (42) [462 – $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}$], 230 (80) [461 – $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}$], 84 (100). $\text{C}_{51}\text{H}_{39}\text{N}_3$ (693.2).

XII: Schmp. 245 °C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 8.40, 8.28, 8.03 (1:1:1, je s, NH); 7.60–7.10 (30H, m, 6 Ph), 6.35 (1H, d, 4J 3 Hz, 4-H); 4.30, 4.18, 4.06 (2:2:2, je s, CH_2), 3.30 (3H, s, OCH_3). IR (Film), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu}$ 3437.1 (20) und 3315 breit (10), je [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$], 1072.4 (20) [$\nu(\text{C-O})$]. MS (FD): m/z 725 $\text{C}_{52}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}$ (725.2).

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- Über diese Arbeiten wurde berichtet in Vorträgen in Konstanz (16. November 1989), Karlsruhe (8. Januar 1990) und in Ulm (27. März 1990); Mitteilung XLVIII dieser Serie: R. Aumann und J. Schröder, Chem. Ber., im Druck.
- Reviews: K.-H. Dötz, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 23 (1984) 587; K.-H. Dötz, M. Popall und G. Müller, J. Organomet. Chem., 334 (1987) 57; K.S. Chan, G.A. Peterson, T.A. Brandsvold, K.L. Faron, C.A. Challener, C. Hyldahl und W.D. Wulff, *ibid.*, 334 (1987) 9.
- (a) M.A. McGuire and L.S. Hegedues, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5538; (b) M. Audouin, S. Blandinières, A. Parlier und H. Rudler, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1990) 23; (c) K.-H. Dötz, Chem. Ber., 113 (1980) 3597; K.-H. Dötz, B. Fügen-Köster und D. Neugebauer, J. Organomet. Chem., 182 (1979) 489; (d) M.F. Semmelhack und Jaiwook Park, Organometallics, 5 (1986) 2550; (e) B. Denise, A. Parlier, H. Rudler, J. Vaissermann und J.C. Daran, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1988) 1303; (f) K.-H. Dötz, H.-G. Erben und K. Harms, *ibid.*, (1989) 692; K.-H. Dötz, D. Grotjahn und K. Harms, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 28 (1989) 1384; (g) W.D. Wulff, V. Dragisich, J.C. Huffman, R.W. Kaesler und D.C. Yang, Organometallics, 8 (1989) 2196; (h) L.S. Hegedus, L.M. Schultze und J. Montgomery, *ibid.*, 8 (1989) 2189; L.S. Hegedus und D.B. Miller, Jr. J. Org. Chem., 54 (1989) 1241; (i) Review: N.E. Schore, Chem. Rev., 88 (1988) 1081; (k) R. Aumann, H. Heinen und E. Kuckert, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 24 (1985) 978; Review: R. Aumann, *ibid.*, 27 (1988) 1456.
- (a) R. Aumann und H. Heinen, Chem. Ber., 120 (1987) 1297; *idem*, *ibid.*, 121 (1988) 1085; R. Aumann und E. Kuckert, Chem. Ber., 120 (1987) 1939; (b) R. Aumann, E. Kuckert, C. Krüger und K. Angermund, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 26 (1987) 563; (c) R. Aumann, E. Kuckert, C. Krüger, R.

- Goddard und K. Angermund, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1475; (d) R. Aumann und H. Heinen, *ibid.*, 119 (1986) 3801; (e) R. Aumann und H. Heinen, *ibid.*, 119 (1986) 2289; (f) R. Aumann, H. Heinen und C. Krüger, *ibid.*, 120 (1987) 1287; (g) R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger und Yi-Hung Tsay, *ibid.*, 119 (1986) 2289; (h) R. Aumann und E. Kuckert, *ibid.*, 119 (1986) 156; R. Aumann und H. Heinen, *ibid.*, 122 (1989) 77.
- 5 R. Aumann, J. Schröder, C. Krüger und R. Goddard, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 185.
 - 6 R. Aumann und H. Heinen, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1139.
 - 7 H. Fischer und U. Schubert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 461; H. Fischer und S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 63.
 - 8 D.C. Yang, V. Dragisich, W.D. Wulff und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 307.
 - 9 R. Aumann und H. Heinen, *J. Organomet. Chem.*, 389 (1990) C1; R. Aumann, S. Althaus, C. Krüger und P. Betz, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 357; vorgetragen anlässlich des Workshop "Transition-Metal Carbene Chemistry" (organisiert von: U. Schubert, K.-H. Dötz und F.R. Kreissl) in Wildbad Kreuth, am 28. September 1988; R. Aumann, in U. Schubert (Ed.), *Advances in Metal Carbene Chemistry*, p. 211–233, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
 - 10 R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger und P. Betz, *Chem. Ber.*, 122 (1990) 599; R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger und P. Betz, *ibid.*, 122 (1990) 605.
 - 11 A. Gossauer, *Die Chemie der Pyrrole*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1974.
 - 12 J. Dale, *Top Stereochem.*, 9 (1976) 199.
 - 13 Berechnet mit dem Program PCMODEL, Serena Software, Box 3076, Bloomington, Indiana, 47402–3076.
 - 14 Kristallstruktur-Daten der Verbindung XII wurden von Prof. Krebs und M. Dartmann, Münster ermittelt und werden später veröffentlicht.