

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 15¹⁾**3-Amino-2-aryloindole, 2-Alkylidenindolenine, Pyrazino-diindole und Azetidine aus Arylisocyaniden und Carbenkomplexen**

Rudolf Aumann* und Heinrich Heinen

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 4. Februar 1986

Durch Templat-Kondensation von Arylisocyaniden (**1**) (Ar = C₆H₅, *p*-MeC₆H₄, *p*-NO₂C₆H₄, *p*-CH₃OC₆H₄, *o*-CH₃OC₆H₄) mit Carbenkomplexen (CO)₅M=C(OC₂H₅)R (**2**) (M = Cr, Mo; R = C₆H₅, 2-Thienyl, CH₃) erhält man die 3-Amino-2-aryol(bzw. acyl)indole **10**, 2-Alkylidenindolenine **16**, Pyrazino-diindole **18** oder Azetidine **13**. Die Cyclisierung zu Indolen wird durch elektronenreiche, die Bildung von Azetidinen durch elektronenarme Arylisocyanide begünstigt. Entsprechend liefern erstere mit **2** in Gegenwart von Wasser gute Ausbeuten an **10**, letztere in Gegenwart von Ethanol hingegen bevorzugt einen offenkettigen Imidsäureester **11** und ein Azetidin **13**. In aprotischem Medium fällt **13** als Hauptprodukt an. **13** liegt als Isomerengemisch vor, das unter Rotation um die *exo*-C=C-Bindung rasch äquilibriert ($\Delta G^* = 57.4$ kJ/mol) und leicht zum Säureamid **20** hydrolysiert. Das C₄-Gerüst von **20** baut sich letztlich aus drei Isocyanid- und einem Carbenkohlenstoff auf. Elektronenreiche Arylisocyanide bilden mit **2** die Pyrazino-diindole **18** durch Dimerisierung eines intermediären 2-Alkylidenindolenins **16**. Das 2-Alkylidenindolenin **16e** konnte monomer gewonnen werden, da seine Dimerisierung durch den Raumbedarf der 7-OCH₃-Gruppe verhindert wird. Alle hier beschriebenen Reaktionen verlaufen über Ketenimin-komplexe **3**, die Isocyanide am zentralen C-Atom der NCC-Einheit addieren.

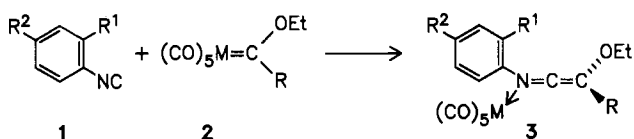
Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 15¹⁾**3-Amino-2-aryloindoles, 2-Alkylideneindolenines, Pyrazino-diindoles, and Azetidines via Template Condensation of Aryl Isocyanides with Carbene Complexes**

Via template condensation of aryl isocyanides Ar-NC (**1**) (Ar = C₆H₅, *p*-MeC₆H₄, *p*-NO₂C₆H₄, *p*-CH₃OC₆H₄, *o*-CH₃OC₆H₄) with carbene complexes (CO)₅M=C(OC₂H₅)R (**2**) (M = Cr, Mo; R = C₆H₅, 2-thienyl, CH₃) the 3-amino-2-aryol (or acyl)indoles **10**, 2-alkylideneindolenines **16**, pyrazino-diindoles **18**, and azetidines **13** are obtained depending on the substituents at the aryl group. Electron-rich aryl isocyanides favour the formation of indoles, electron-poor aryl isocyanides the formation of azetidines. The former react with **2** in the presence of water to give good yields of **10**, the latter in the presence of ethanol mainly to yield an open-chain imidic ester **11** together with an azetidine **13**. In aprotic solvents **13** is the main product. **13** forms a mixture of rapidly equilibrating *cis/trans*-isomers via a rotation of the *exo*-C=C bond ($\Delta G^* = 57.4$ kJ/mol). Hydrolysis of **13** yields an open-chain amide **20**, which has a C₄-backbone finally built up of three isocyanide carbons and one carbene carbon. In absence of protic nucleophiles, the reaction of electron-rich aryl isocyanides with **2** gives pyrazino-diindoles **18** via the dimerisation of an intermediate 2-alkylideneindole **16**. The 7-OCH₃ derivative **16e** has been obtained in monomeric

form since dimerisation is hindered in this case for steric reasons. All reactions described in this paper proceed via intermediate formation of ketenimine complexes **3**, to which isocyanides are attached at the central carbon atom of the NCC unit.

1:1-Addukte von Isocyaniden und Carbenkomplexen

Isocyanide **1** bilden mit Carbenkomplexen **2** 1:1-Addukte **3**^{2a}). Dabei wird **1** in die M=C-Bindung von **2** eingeschoben und so ein Keteniminligand erhalten. Dieser ist über den Stickstoff „end-on“ an den M(CO)₅-Rest gebunden, was anhand von ¹³C-NMR-Daten zunächst postuliert^{2b}) und kürzlich durch eine (vorläufige) Kristallstrukturanalyse^{2c}) bestätigt wurde. Im Gegensatz zu **3** wird bei anderen Ketenimin-komplexen³) ausschließlich eine „side-on“-Koordination der C=N-Bindung gefunden.



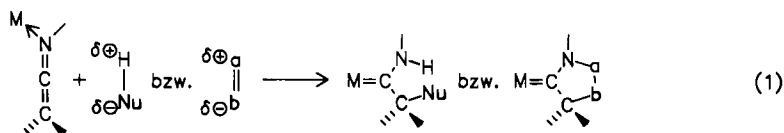
	R ¹	R ²
1a	H	H
b	H	CH ₃
c	H	NO ₂
d	H	OCH ₃
e	OCH ₃	H

	M	R
2a	Cr	C ₆ H ₅
b	Cr	2-Thienyl
c	Mo	2-Thienyl
d	Cr	CH ₃

Keteniminkomplexe **3** sind in vielfältigen Substitutionsmustern leicht zugänglich und eignen sich hervorragend als Ausgangsmaterialien für Synthesen carbocyclischer sowie heterocyclischer Ringe.

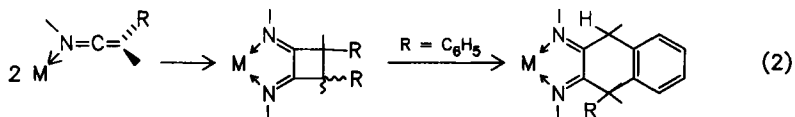
Keteniminkomplexe, die sich von aliphatischen Isocyaniden ableiten, reagieren völlig anders als ihre aromatischen Pendanten, die Gegenstand vorliegender Untersuchung sind. Letztere neigen zu Cyclisierungsreaktionen unter Einbeziehung des *N*-Arylrestes. Bei ersteren hingegen dominieren die in den Gleichungen (1)–(3) angegebenen Reaktionen der N=C=C-Einheit:

a) Die N=C=C-Einheit reagiert wie ein *1,3-Dipol*, wobei der Metallrest vom Stickstoff zum zentralen Kohlenstoff wandert und der terminale Kohlenstoff elektrophilen Charakter annimmt. Da metallfreie Ketenimine von Nucleophilen am zentralen Kohlenstoff angegriffen werden, entspricht dies einer Reaktivitätsumpolung des Liganden durch den Metallrest. Als treibende Kraft ist die Ausbildung eines energetisch günstigen Aminocarbenliganden anzusehen.

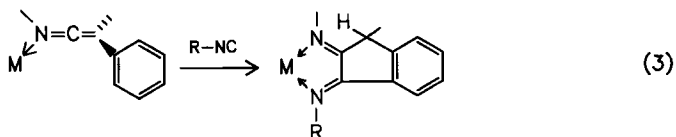


Beispiele hierfür sind die Addition protischer Nucleophile Nu-H^{2a}) und [3+2]-Cycloadditionen polarer Doppelbindungen⁴) (Gleichung (1)).

b) Die $N=C=C$ -Einheit *dimerisiert* in einer templatgesteuerten $[2+2]$ -Cycloaddition zu einem symmetrischen Bis(imino)cyclobutan-Komplex⁵⁾. Befindet sich ein Arylsubstituent am Vierring, so genügt bereits leichtes Erwärmen, um eine Ringaufweitung des Vierrings zu einem Bis(imino)-tetrahydronaphthalin-Komplex (Gleichung (2)) zu induzieren.



c) Die $N=C=C$ -Einheit und ein gegebenenfalls vorhandener C -Arylrest reagieren im Sinne einer $[4+2]$ -Cycloaddition, z.B. mit einem zweiten Molekül Isocyanid zu einem Bis(imino)-indan-Komplex⁶⁾ (Gleichung (3)).



Die unter (1)–(3) angegebenen Templat-Synthesen führen jeweils zu *Metallkomplexen*, aus denen der Ligand z.B. durch Oxidationsverfahren freigesetzt werden kann. Mit zunehmender Sperrigkeit der aliphatischen Isocyanide wächst die Tendenz zur Substitution von Keteniminliganden durch Isocyanid⁵⁾. Auf diese Weise lassen sich bequem die bisher nicht zugänglichen Alkoxyketenimine gewinnen.

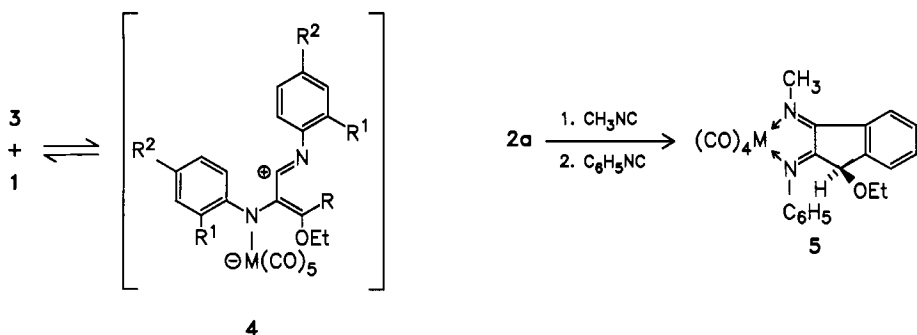
Bei der Umsetzung *aromatischer* Isocyanide mit Carbenkomplexen **2** erhält man stets *metallfreie* Produkte. Dabei werden zwei bzw. drei Isocyanide mit dem Carbenrest verknüpft, und ein Isocyanid wird zur Verdrängung des Liganden benötigt. Auf welcher Reaktionsstufe das Substrat vom Metall abgespalten wird, ist noch ungeklärt. Mit Sicherheit entsteht zunächst ein Keteniminkomplex **3**, der anschließend Isocyanid addiert. Abhängig vom Substitutionsmuster des N -Arylrests erhält man Indole oder Azetidine. Der Ringschluß zu Indolen wird durch elektronenliefernde, die Bildung von Azetidinen durch elektronenziehende Substituenten am Arylrest begünstigt. Die Cyclisierung eines N -Arylrests läuft der eines C -Arylrests (Gleichung (3)) erwartungsgemäß den Rang ab.

2:1- und 3:1-Addukte von Isocyaniden und Carbenkomplexen

Die durch 1:1-Addition von **1** an **2** entstandenen Keteniminkomplexe addieren bereitwillig weiteres Isocyanid **1**. Vermutlich bildet sich eine Zwischenstufe **4**. Diese läßt sich durch Nucleophile ($R-OH$, $R-NC$) (s. u.) abfangen bzw. wandelt sich durch intramolekulare Cyclisierung weiter um.

Für eine *Cyclisierung* von **4** kommen zwei Reaktionswege A und/oder B infrage, die abhängig vom jeweiligen Substitutionsmuster alternativ beschriftet werden. Reaktionsweg A führt unter *ortho*-Angriff des Isocyanid-Kohlenstoffs an einem gegebenenfalls vorhandenen C -Arylrest ($R = \text{Aryl}$) zu einem Bis(imino)indan-Komplex (z.B. **5**). Reaktionsweg B liefert unter *ortho*-Angriff am N -Arylrest ein Indol **8**, das durch Iso-

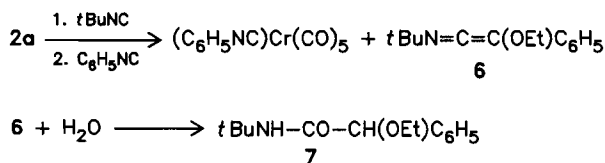
cyanid vom Metall verdrängt wird. Somit sind zur Bildung von **5** insgesamt zwei, zur Bildung von Indolen jedoch insgesamt drei Äquivalente **1** erforderlich. Da *N*-Arylreste einer (elektrophilen) Cyclisierung besonders leicht zugänglich sind, entstehen bei Anwesenheit von *N*-Arylresten bevorzugt Indole.



a) Indanderivate durch *ortho*-Angriff am *C*-Arylrest (Reaktionsweg A)

Erwartungsgemäß erhält man Bis(imino)indan-Komplexe **5** nur aus *N*-Alkyl-*C*-arylketenimin-Komplexen^{6a)}, die sich z. B. bei der Umsetzung aliphatischer Isocyanide mit Arylcarbenkomplexen bilden. Reaktionssteuernd wirkt somit vor allem das erste Äquivalent Isocyanid, das mit dem Carbenkomplex reagiert. Dies wird durch folgende Reaktionssequenz belegt: Bei Umsetzung von **2a** mit zunächst einem Äquivalent Methyl-, anschließend einem Äquivalent Phenylisocyanid entsteht kein Indol, sondern der Bis(imino)indan-Komplex **5**.

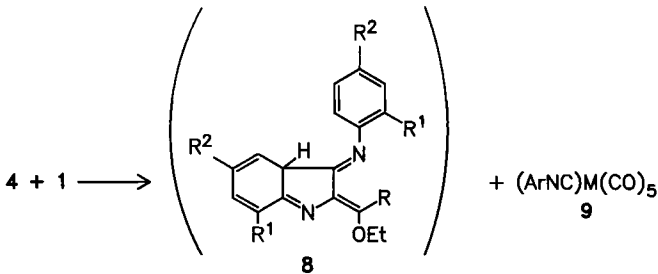
Mit sterisch anspruchsvollen Isocyaniden ist diese Reaktionssequenz nicht möglich, da die hierbei entstehenden Keteniminliganden besonders leicht vom Metall verdrängt werden und somit die zu Bis(imino)indan-Komplexen führende Templat-Reaktion unterbrochen wird. Setzt man **2a** erst mit einem Äquivalent *tert*-Butyl-, anschließend mit Phenylisocyanid um, so entsteht metallfreies Ketenimin **6**, das bei chromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel glatt zum Säureamid **7** hydrolysiert. Verwendet man Wolfram- anstelle von Chrom-carben-Komplexen, so werden Bis(imino)indan-Komplexe vom Typ **5** auch mit sperrigen Alkylisocyaniden (z. B. Cyclohexylisocyanid) zugänglich, wengleich mit geringer Ausbeute^{6b)}.



b) Indolderivate durch *ortho*-Angriff am *N*-Arylrest (Reaktionsweg B)

Bei Umsetzung aromatischer Isocyanide mit Carbenkomplexen **2** bilden sich Indole. Diese konnten nur in metallfreier Form gefaßt werden. Zur vollständigen Umsetzung von **2** sind drei Äquivalente Arylisocyanid erforderlich, eines davon zur Fixierung des

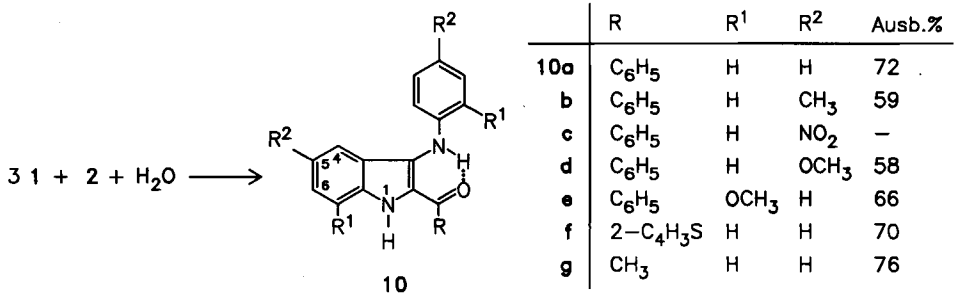
Metallreste als $(\text{ArNC})\text{M}(\text{CO})_5$ (**9**), zwei zur Bildung des Indols. In polaren, aprotischen Lösungsmitteln wie Ether oder THF läuft die Reaktion bereits bei 25 °C ab. Zur vollständigen Umsetzung empfiehlt sich leichtes Erwärmen, wobei eine partielle Dismutation von **9** zu $(\text{ArNC})_2\text{M}(\text{CO})_4$ und $\text{M}(\text{CO})_6$ in Kauf genommen wird, wengleich dies zuweilen die Aufarbeitung der Reaktionsansätze erschwert.



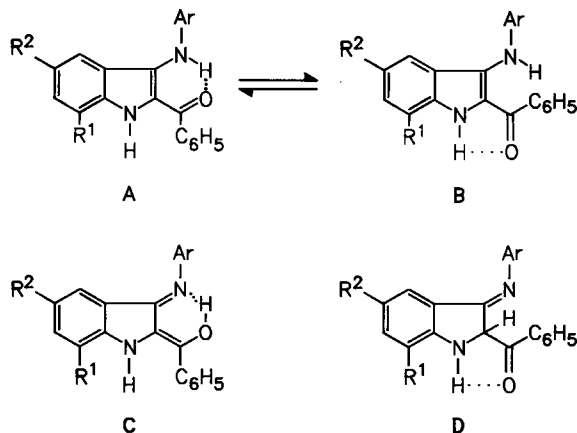
Zwischenstufe **8**, die sich durch Cyclisierung von **4** und Abspaltung des Metallrests bildet, ist instabil. Sie wandelt sich, abhängig von R^1 und R^2 , in vielfältiger Weise durch H-Wanderung oder Dimerisierung weiter um. Wir beschreiben zunächst die besonders übersichtlich verlaufenden Abfangreaktionen mit protischen Reaktionspartnern, wie Wasser oder Ethanol.

3-(Arylamino)-2-benzoylindole

Setzt man **1** mit **2** im Verhältnis 3:1 in *feuchtem* THF um, so erhält man leuchtend gelbe bis rote 3-(Arylamino)-2-aryl (bzw. acyl)indole **10**. Die Ausbeuten sind gut mit Ausnahme des Nitroderivats (s. u.).



Die Massenspektren von **10** zeigen die erwarteten Molekül-Ionen, flankiert von sehr intensiven $\text{M} + 1$ - und $\text{M} - 1$ -Ionen. Im IR-Spektrum sind die $\nu\text{C}=\text{O}$ -Schwingungen durch Konjugationseffekte („push-pull“) auffallend langwellig nach 1610–1580 cm^{-1} verschoben. Man beobachtet scharfe νNH -Banden bei 3400 cm^{-1} (charakteristisch für 1*H*-Indol) und meist breite Banden für HN -Aryl. Im Fall von **10b** ist letztere Bande deutlich in zwei scharfe Signale bei 3340 und 3300 cm^{-1} aufgespalten. Wir führen dies auf ein (etwa 1:1-)Gemisch aus Isomeren **A** und **B** zurück, in denen der Benzoylrest in unterschiedlicher Weise durch intramolekulare H-Brücken fixiert ist.



Durch multiple prototrope Umlagerungen von **A** und **B** könnten sich auch Isomere **C** und **D** bilden⁷⁾, deren tatsächlicher Beitrag hier aber nicht untersucht wurde.

Im Gegensatz zu **10b** sind die νNH-Banden bei **10d** durch Beteiligung intermolekularer H-Brücken stark verbreitert. Die Linienform der ¹H-NMR-Signale von **10d** ist stark temperaturabhängig (Abb. 1). Vermutlich wandeln sich die Isomeren auf der NMR-Zeitskala rasch ineinander um. Bei 300 K treten scharfe Signale lediglich für H⁶ (das sich in der Nähe der Drehachse befindet) sowie die Benzoylprotonen auf. Das (angenähert) untere Grenzspektrum bei 224 K mit NH-Signalen bei 9.3 (Indol) und 8.0 ppm (NH-Aryl) entspricht der durch H-Brücken stabilisierten Grundform **A** des Moleküls. In den Spektren bei 243 und 260 K sind die NH-Signale stark verbreitert, gleichzeitig werden zwei Signale für (das isoliert stehende Proton) H⁴ bei 6.60 und 6.40 ppm beobachtet. Das Signal bei 6.40 rührt unseres Erachtens von **B** her. Beim Abkühlen verschwindet dieses Signal durch Verschiebung des Gleichgewichts nach **A**; beim Erwärmen wird die Isomerisierung so rasch, daß lediglich ein gemitteltres Resonanzsignal auftritt. Wegen einer Temperaturdrift des Signals konnten wir den Beitrag von **B** nicht zuverlässig abschätzen.

Im Einklang mit der Vorstellung rasch äquilibrierender Isomeren **A** und **B** zeigt auch das ¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz) von **10d** bei 300 K eine deutliche Verbreiterung aller Resonanzsignale mit Ausnahme von OCH₃, COC₆H₅ sowie von C⁵ und C⁶, deren chemische Umgebungen durch die Isomerisierung scheinbar nur wenig beeinflußt werden. Bereits bei 258 K (75 MHz) ist der Prozeß so stark verlangsamt, daß alle ¹³C-NMR-Signale scharf erscheinen (vgl. Exp. Teil).

Lediglich elektronenreiche Indole **10b** und **d** zeigen bei 300 K (300 MHz) die in Abb. 1 exemplarisch dargestellte Linienverbreiterung der ¹H-NMR-Signale. Da hierfür neben dem Unterschied der chemischen Verschiebungen und der Austauschgeschwindigkeit der magnetischen Umgebungen nichtäquivalenter Positionen auch die relative Population der Zustände eine Rolle spielt, müssen zumindest bei **10b** und **d** die äquilibrierenden Isomeren **A** und **B** in ähnlichen Konzentrationen vorliegen. Überwiegt ein einzelnes Isomeres, das – wie z. B. bei **10e** – durch zusätzliche H-Brücken der OCH₃-Gruppen stabilisiert ist, so beobachtet man keine deutliche Linienverbreiterung.

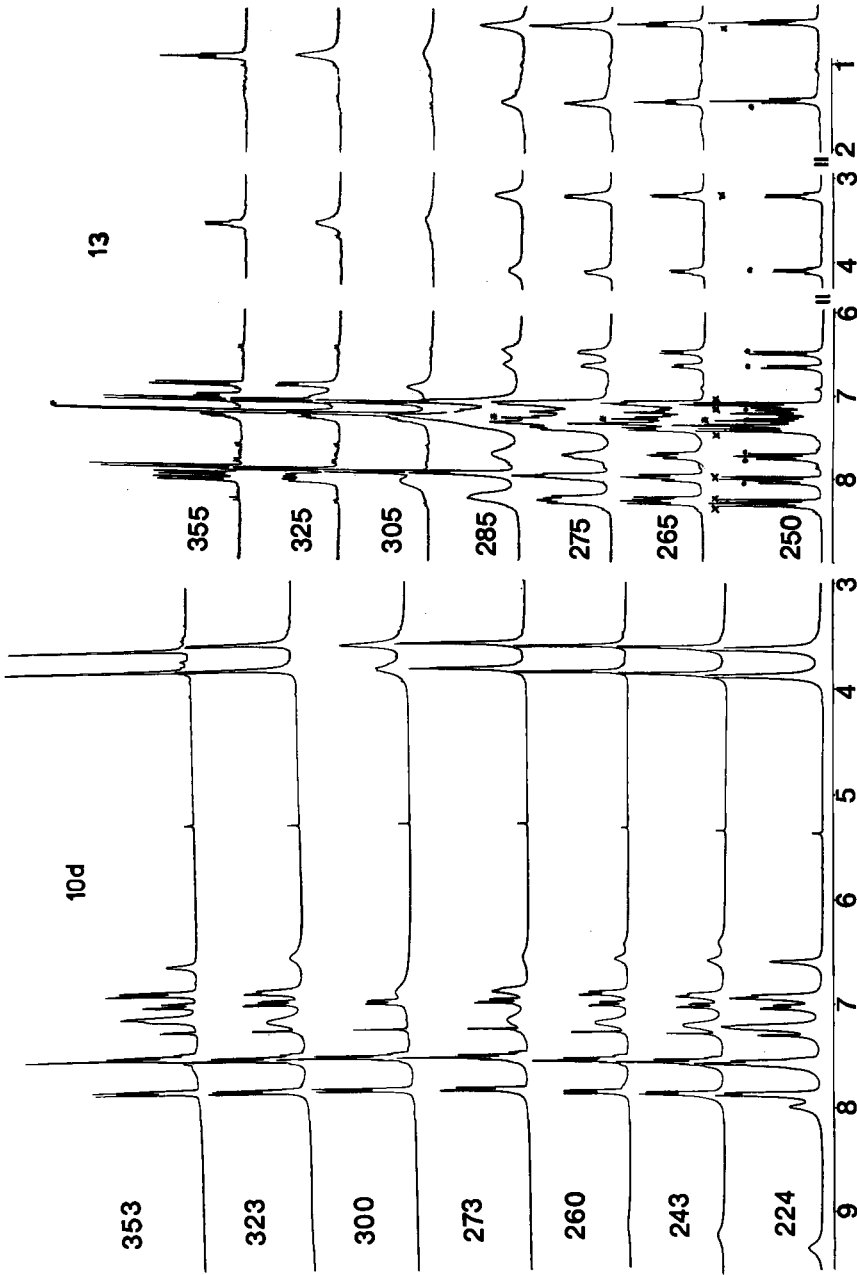
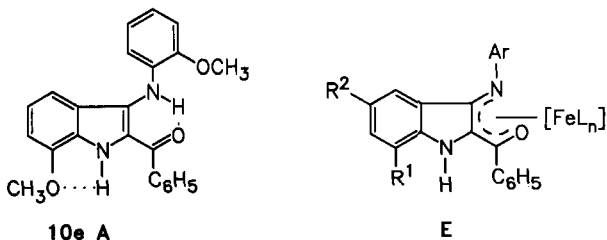


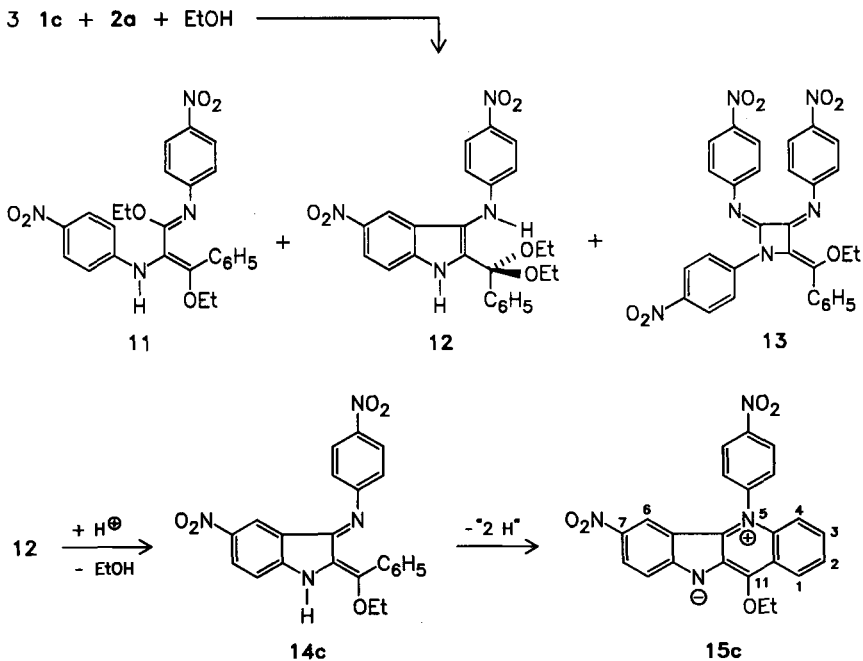
Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von **10d** (links) und **13** (rechts) (CDCl₃, 300 MHz) bei verschiedenen Temperaturen (in K). Zuordnung s. Exp. Teil. Bei **13** sind die Signale von **13'** und **13** bei 250 K durch • bzw. x gekennzeichnet

Die Indole **10** reagieren mit FeCl_3 in Ether und entwickeln dabei langsam eine intensiv rote bis violette Farbe, die auf die Bildung von Chelatkomplexen, z. B. **E**, hinweist.



Abfangreaktionen von **4** mit protischen Nucleophilen

Bei Umsetzung von **2a** mit drei Äquivalenten **1c** und einem Äquivalent Ethanol erhält man nur wenig Indol **12**, hauptsächlich jedoch den Imidsäureester **11** und das Aze tidin **13** (s. u.). Die Verbindungen entstehen offensichtlich in Konkurrenz aus **4**. Die Cyclisierung von **4** zu **12** wird durch den Elektronenzug der Nitrogruppe verlangsamt, so daß die *Addition* von Ethanol bzw. von Isocyanid an **4** in den Vordergrund tritt.



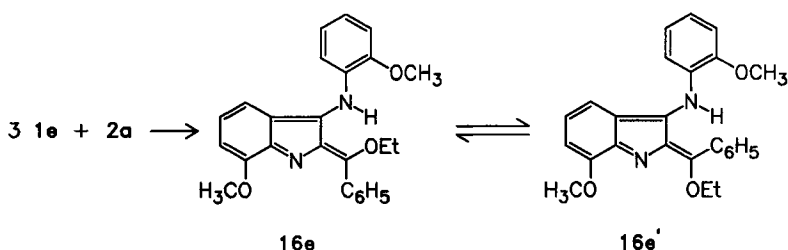
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11** zeigt das erwartete Kopplungsmuster der aromatischen Protonen und ein (gemittelt) Resonanzsignal für NH bei $\delta = 4.77$. Im IR-Spektrum beobachtet man drei νNH -Banden bei 3450 (breit), 3380 und 3340 cm^{-1} (scharf), die auf intermolekulare H-Brücken sowie auf zwei durch intramolekulare H-Brücken unterschiedlich stabilisierte Grundformen des Moleküls hinweisen.

12 ist sehr säurelabil. Bereits Spuren von HCl (z. B. in gealtertem CDCl_3) bewirken eine Abspaltung von EtOH zu 14c, das sich in saurer Lösung zu einer schwerlöslichen, karmesinroten Substanz umwandelt, der wir versuchsweise die Struktur eines Benzo- δ -carbolins⁸⁾ 15c zuordnen (s. u.). Eine Verbindung dieses Typs konnte kürzlich durch Umsetzung von 1a mit 2c direkt erhalten und anhand spektroskopischer Untersuchungen sowie einer Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden⁹⁾.

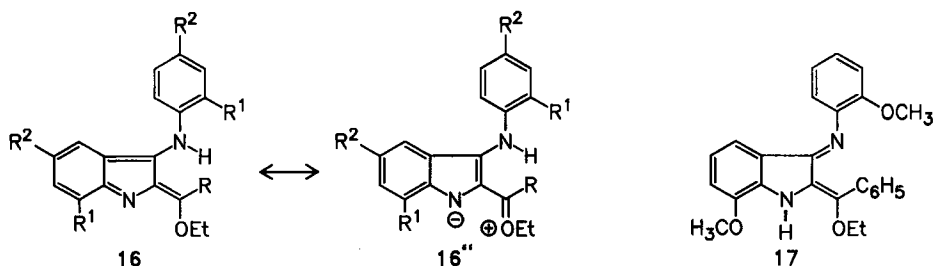
2-Alkyliden-3-aminoindolenine 16

Die Reaktion von 1 mit 2 führt in *aprotischem* Medium – abhängig von den Substituenten am Arylrest – zu sehr unterschiedlichen Produkten. Es entstehen 2-Alkyliden-3-aminoindolenine 16, Pyrazino-diindole 18 oder Azetidine 13.

Bei Umsetzung von 1e mit 2a (3:1) in trockenem Ether kristallisiert 16e direkt aus der Reaktionsmischung. Die Bildung von 16e wird durch die 7-OCH₃-Gruppe begünstigt, die einerseits das Molekül durch eine zusätzliche H-Brücke stabilisiert, andererseits die Dimerisierung zu einem Pyrazino-diindol (s. u.) aus sterischen Gründen verhindert.



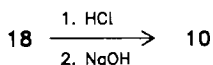
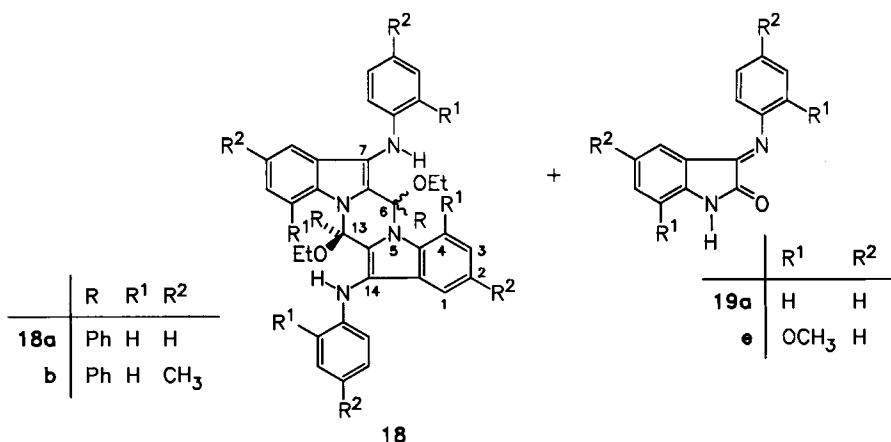
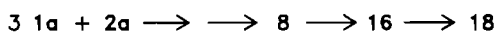
16e liegt im Gleichgewicht mit 16e'. Die Isomeren lassen sich jedoch durch Chromatographie bei 25°C oder durch Kristallisation nicht trennen. Sie wandeln sich durch Rotation um die *exo*-C=C-Bindung leicht ineinander um (vgl. entsprechende Isomerisierung von 13, s. u.). Die Umwandlung ist jedoch so langsam, daß keine Linienverbreiterung im ¹H-NMR-Spektrum auftritt und Versuche zur Spin-Sättigungs-Übertragung ebenfalls negativ verliefen. In unpolaren Lösungsmitteln liegt das (durch eine intramolekulare H-Brücke stabilisierte) Isomere 16e in deutlichem Überschuß (ca. 80%) vor. Die *cis/trans*-Isomerisierung an der *exo*-Ethoxybenzyliden-Gruppe wird durch den partiellen Einfachbindungscharakter der Gruppe begünstigt (vgl. dipolare Grenzformel 16'').



Das Resonanzsignal des NH-Protons von **16e** ist gegenüber dem von **10e** deutlich nach höherem Feld ($\delta = 6.43$) verschoben, was – ebenso wie die breite ν NH-Bande von 3600–3100, mit einem kleinen scharfen Signal bei 3360 cm^{-1} – gegen eine Struktur **17** spricht. Eine zusätzliche Hochfeldverschiebung des NH-Protons bei **16e'** ($\delta = 4.66$) wird durch den Anisotropieeffekt der aus sterischen Gründen aus der Molekülebene stark herausgedrehten C_6H_5 -Gruppe bewirkt. Bei Einwirkung von HCl wandelt sich **16e** in eine tiefviolette Verbindung – vermutlich ein Benzocarolin (analog zu **15c**) – um.

Pyrazino-diindole **18**

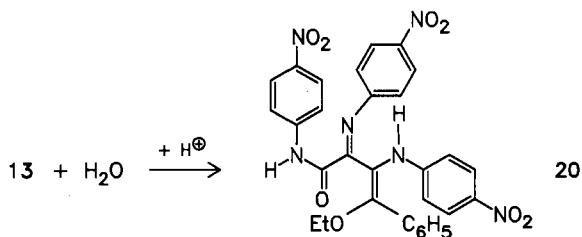
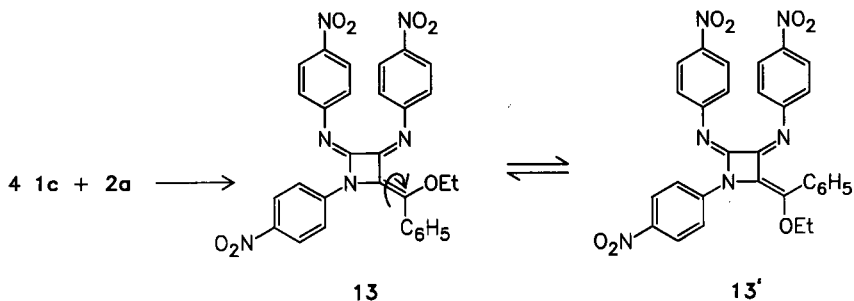
Eine starke Zunahme struktureller Komplexität tritt bei der Umsetzung von **1a** oder **1b** mit **2a** in Abwesenheit protischer Reaktionspartner ein. Man erhält hierbei farblose Pyrazino-diindole **18** durch Dimerisierung einer aus **8** entstandenen chinoiden/dipolaren Zwischenstufe **16**. Sperrige *ortho*-Substituenten (s. o. Bildung von **16e** aus **1e**) verhindern die Dimerisierung aus sterischen Gründen. Die Strukturzuordnung für **18** basiert auf MS-FD-, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Messungen. Die Verbindungen **18** kristallisieren direkt aus der Reaktionsmischung in Form farbloser, säulenförmiger Kristalle. Eine THF-Lösung von **18a** bzw. **b** färbt sich bei Zugabe von Salzsäure sofort tiefblau bzw. violett. Nach Neutralisieren mit Natronlauge lassen sich **10a** bzw. **b** als Hydrolyseprodukte isolieren.



Bei den meisten hier beschriebenen Indolsynthesen bilden sich geringe Mengen Isatin- β -anile **19** – vermutlich durch Metathesereaktionen, da Oxidationsreaktionen aufgrund der Arbeitstechnik (Inertgas) nicht in Betracht kommen.

4: 1-Addukte von Isocyaniden und Carbenkomplexen

Die Cyclisierung von **4** zu Indolen erfolgt besonders leicht im Fall elektronenreicher Aromaten. Bei elektronenarmen Aromaten ist diese Reaktion deutlich verlangsamt, so daß als Konkurrenzreaktion die Bildung eines Azetidins durch Addition von weiterem Isocyanid an **4** in den Vordergrund treten kann. Tropft man zu einer Lösung von vier Äquivalenten **1c** in trockenem Dichlormethan bei 25 °C ein Äquivalent **2a**, so erhält man 69% des Azetidins **13**.



Das Massenspektrum von **13** zeigt das erwartete Molekül-Ion und Fragment-Ionen durch sukzessive Abspaltung zweier Isocyanideinheiten. Im IR-Spektrum fehlen νNH -Banden, jedoch treten intensive Banden bei 1710 und 1585 cm^{-1} auf, die wir *exo*-ständigen C=N-Schwingungen in einem kleinen Ring zuordnen¹⁰.

Die Temperaturabhängigkeit der Linienform des ^1H -NMR-Spektrums von **13** (Abb. 1) führen wir auf eine rasche, wechselseitige Umlagerung von **13** und **13'** zurück.

Aus der Koaleszenz beider OCH_2 -Gruppen bei 300 K ($\Delta\nu = 270$ Hz) läßt sich für die Isomerisierung ΔG^\ddagger zu 57.4 kJ/mol ermitteln. Vermutlich erfolgt diese durch Rotation um die *exo*-ständige C=C-Bindung. Durch den push-pull-Effekt der Gruppe $\text{EtO}-\text{C}=\text{C}=\text{N}$ wird dieser Prozeß erleichtert. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß die dynamischen NMR-Spektren aus Konfigurationsänderungen an den C=N-Bindungen resultieren.

Als chemischer Strukturbeweis für **13** kann dessen Hydrolyse zum Amid **20** gewertet werden, die bei kurzzeitiger Einwirkung von wäßriger Salzsäure eintritt. **20** wurde spektroskopisch identifiziert (s. Exp. Teil).

Mit der Darstellung von **20** gelang in bemerkenswert einfacher Weise der Aufbau einer C_4 -Kette aus drei Isocyanid- und einem Carbenkohlenstoff.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen der Resonanzsignale von **13** und **13'** (CDCl_3 , 300 MHz, δ -Werte). Beide Isomeren enthalten jeweils drei unterschiedliche $=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ -Reste, wie aus typischen Zweilinienmustern von $\text{H}^{3,5}$ (je 2H, durch NO_2 nach tiefem Feld verschoben, Aufspaltung 9.2 Hz) und $\text{H}^{2,6}$ (je 2H, durch $=\text{N}-$ nach hohem Feld verschoben, Aufspaltung 9.2 Hz) ersichtlich ist. Die Resonanzsignale der sich entsprechenden Protonen sind jeweils untereinander geschrieben

	$\text{H}^{3,5}$ bei 250 K			C_6H_5	$\text{H}^{2,6}$ bei 250 K			OCH_2	CH_3
13 :	8.32	8.27	8.03	7.20 (m)	7.41	7.11	7.10	3.23	0.50
13' :	7.75	7.72	8.05	7.20 (m)	6.51	6.66	7.14	4.10	1.45
Gemittelte Chemische Verschiebungen unter der Annahme eines (temperaturunabhängigen) Isomerenverhältnisses 6:5									
	8.06	8.02	8.04	7.20 (m)	7.00	6.91	7.12	3.63	0.93
Aus dem oberen Grenzspektrum (355 K) entnommene Chemische Verschiebungen ohne Berücksichtigung einer Temperaturdrift									
	8.08	8.01	7.96	7.20 (m)	7.07	6.90	7.13	3.60	0.90

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Herrn Prof. I. Ugi, München, danken wir für eine Probe von 2-Methoxyphenylisocyanid.

Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (jeweils in CDCl_3 , Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Off-Resonance-, Breitband- oder INEPT- bzw. Gated-Decoupling: Bruker WM 300. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 298 bzw. 457. – Massenspektren: Finnigan MAT 312. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyzer. – Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 100. – Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. – Carbenkomplexe nach E. O. Fischer, vgl. Lit.¹⁾, Arylisocyanide nach Ugi¹¹⁾, Petroletherfraktion: 40–60 °C.

1. Bis(imino)indan-Komplexe

Tetracarbonyl(1-ethoxy- N^3 -methyl- N^2 -phenyl-2,3-indandüimin)chrom(0) (**5**): 326 mg (1.00 mmol) $(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}$ (**2a**) in 2 ml Ether werden bei 0 °C unter lebhaftem Rühren tropfenweise mit 41 mg (1.0 mmol) Methylisocyanid in 10 ml Ether umgesetzt. Der Endpunkt der Reaktion wird anhand von DC-Tests kontrolliert⁹⁾. Man tropft anschließend 103 mg (1.00 mmol) **1a** in 5 ml trockenem Ether zu und beobachtet dabei eine intensive Farbänderung nach tiefblau. **5** läßt sich durch Chromatographie an Kieselgel (Dichlormethan/Petrolether 1:4 unter allmählicher Erhöhung auf 1:1) gewinnen. Ausb. 220 mg (50%), tiefblaue Kristalle, Schmp. 161 °C (Petrolether, –78 °C). – ^1H -NMR: δ = 7.55 und 6.38 (je 1H, d, J = 7.6 Hz, diastereotope H^{O} NPh), 7.52 und 7.47 (je 1H, t, $\text{H}^{5,6}$), 7.35 (2H, „t“ mit Feinstruktur, H^{m} NPh), 7.21 und 7.10 (je 1H, „d“, $\text{H}^{4,7}$), 7.07 (1H, t, H^{p} NPh), 5.41 (1H, s, $\text{CH}(\text{OEt})$), 4.01 (3H, s, NCH_3), 3.05 (2H, q, diastereotope OCH_2 -Gruppe), 1.05 (3H, t, CH_3). – ^{13}C -NMR: δ = 232.8 und 230.2 (je 1C, breit bei 25 °C, eq CO), 213.27 (2C, breit bei 25 °C, ax CO), 173.34 und 165.62 (je 1C, s, $\text{C}=\text{N}$), 151.19 (s, C^{f} NPh), 144.44 und 133.18 (je 1C, s, $\text{C}^{3a,7a}$), 131.88 und 120.16 (je d, diastereotope C^{O} NPh), 129.40 und 129.28 (d, $\text{C}^{5,6}$), 129.28, 126.94 und 126.42 (je d, diastereotope H^{m} sowie H^{p} NPh), 123.67 (d, C^4), 119.97 (d, C^7), 71.81 (d, $\text{CH}-\text{OEt}$), 61.51 (t, OCH_2), 47.08 (q, NCH_3), 15.14 (q, CCH_3). – IR (Hexan): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 2004 (60), 1923 (100), 1881 cm^{-1} (80). – MS (FD): m/z = 442 (M^{\oplus}).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{CrN}_2\text{O}_5$ (442.4) Ber. C 59.73 H 4.10 N 6.33 Gef. C 59.44 H 4.13 N 6.25

N-tert-Butyl-2-ethoxy-2-phenylacetamid (**7**): 326 mg (1.00 mmol) **2a** in 2 ml trockenem Ether werden bei 0 °C wie oben zunächst mit 83 mg (1.0 mmol) *t*-BuNC in 5 ml Ether, anschließend mit 206 mg (2.00 mmol) **1a** in 5 ml Ether umgesetzt. Es tritt kein Farbumschlag nach blau ein. Man dampft ein und chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm) mit Dichlormethan. Die erste (blaßgelbe) Fraktion enthält ca. 200 mg Isocyanidkomplex (C₆H₅NC)Cr(CO)₅ (DC-Vergleich mit authentischem Material). Man eluiert anschließend mit Dichlormethan/Ether (1 : 1) das farblose, sehr polare Säureamid **7**. Ausb. 180 mg (77%), Schmp. 75 °C. – ¹H-NMR: δ = 7.4–7.2 (5H, m, C₆H₅), 6.59 (1H, s br, NH), 4.53 (1H, s, CH(OEt)Ph), 3.50 (2H, q von AB-System, diastereotope OCH₂), 1.36 (9H, s, *t*Bu), 1.25 (3H, t, OCCH₃).

C₁₄H₂₁NO₂ (235.3) Ber. C 71.46 H 8.99 N 5.95 Gef. C 71.33 H 8.84 N 5.93

2. Aminoindole **10a**–**g**

a) Aus **1**, **2** und H₂O: In einem verschraubbaren 25-ml-Glasgefäß werden 1.0 mmol des jeweiligen Carbenkomplexes **2** in 1 ml THF bei 20 °C unter lebhaftem Rühren tropfenweise (insgesamt ca. 15 min) mit 3.0 mmol Arylisocyanid in 10 ml THF und 3–4 Tropfen Wasser umgesetzt. Nach 1 h bei 50 °C dampft man ein, nimmt in wenig Toluol auf und chromatographiert (Kieselgel, Säule 2 × 20 cm). Durch Elution mit Petrolether/Dichlormethan (1 : 1) werden zunächst 150–180 mg farbloses bis blaßgelbes (CO)₅M-Arylisocyanid **9** abgetrennt und anschließend (unter kontinuierlicher Erhöhung des Anteils an Dichlormethan) eine leuchtend gelborange Fraktion mit **10**. Umkristallisieren aus Dichlormethan/Petrolether (1 : 1) bei 0 bis –15 °C.

b) *Durch Hydrolyse von 18*: 1.0 mmol **18a** wird in 3 ml THF mit 2 Tropfen konz. HCl versetzt. Dabei schlägt die Farbe sofort von orange nach tiefblau um. Man neutralisiert mit 2 N NaOH (Farbaufhellung nach gelb) und isoliert **10a** wie unter a) beschrieben.

2-Benzoyl-3-(phenylamino)-1H-indol (10a): 326 mg (1.00 mmol) **2a** werden wie oben mit 309 mg (3.00 mmol) **1a** umgesetzt. Ausb. 224 mg (72%), gelbe Kristalle, Schmp. 143 °C (aus CH₂Cl₂/Ether). – ¹H-NMR: δ = 8.80 (1H, br, mit D₂O austauschbar, NH Indol), 7.95 (1H, br, mit D₂O austauschbar, NH von NHPh), 7.83 (2H, „d“, H^o COPh), 7.50 (3H, m, H^{m,p} COPh), 7.42 (1H, d, H^d), 7.32 (2H, m, H^{6,7}), 7.28 (2H, „t“, H^m HNPh), 7.16 (2H, „d“, H^o HNPh), 7.03 (1H, H^p HNPh), 6.93 (1H, „t“, H⁵). – ¹³C-NMR: δ = 186.16 (s, COPh), 142.25 (s, C^{7a}), 138.93 (s, Cⁱ HNPh), 137.66 (s, Cⁱ COPh), 134.09 (s, C³), 131.39 (d, C⁶), 128.94 und 128.12 (je 2C, d, C^{o,m} COPh), 128.64 (2C, d, C^m HNPh), 127.52 (d, C^p COPh), 123.60 (d, C⁴), 122.14 (d, C⁵), 120.78 (s, C²), 119.77 (2C, d, C^o HNPh), 119.39 (s, C^{3a}), 119.00 (d, C^p HNPh), 112.33 (d, C⁷). – IR (KBr): νNH 3400 (scharf) und 3320 (breit), 1590 (st, 2 Schultern), 1570 (st), 1530 (st), 1490 cm⁻¹ (st). – MS (FD): *m/z* = 312 (M⁺). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 258 (4.37), 326 (4.20), 426 nm (3.99).

C₂₁H₁₆N₂O (312.4) Ber. C 80.75 H 5.16 N 8.97
Gef. C 80.56 H 5.32 N 8.77 Molmasse 304 (Beckmann)

2-Benzoyl-5-methyl-3-(4-methylphenylamino)-1H-indol (10b): 326 mg (1.00 mmol) **2a** werden wie oben mit 351 mg (3.00 mmol) **1b** umgesetzt. Ausb. 200 mg (59%), gelbe Kristalle, Schmp. 198 °C. – ¹H-NMR bei 25 °C: δ = 8.9 (1H, br, mit D₂O austauschbar, NH Indol), 7.81 (2H, scharf, „d“, H^o COPh), 7.51 (3H, m, H^{m,p} COPh), 7.2–7.0 (7H, m, aufgrund dynamischer Effekte verbreitert), 2.34 (3H, s, durch dynamische Effekte stark verbreitert, 4'-CH₃), 2.23 (3H, s, durch dynamische Effekte schwach verbreitert, 5-CH₃). – IR (KBr): νNH 3400 (scharf), 3340 und 3300 (scharf), 1610 (st), 1575 (st), 1540 (st), 1520 cm⁻¹ (st). – MS: *m/z* = 341 (50%, M + 1), 340 (100, M⁺), 339 (82, M – 1), 235 (10, M – PhCO), 220 (10, 235 – CH₃), 105 (30, PhCO).

C₂₃H₂₀N₂O (340.4) Ber. C 81.15 H 5.92 N 8.23 Gef. C 80.95 H 5.90 N 8.06

2-Benzoyl-5-nitro-3-(4-nitrophenylamino)-1H-indol (10c): 326 mg (1.00 mmol) **2a** werden wie oben mit 444 mg (3.00 mmol) **1c** umgesetzt. Bei der Chromatographie an Kieselgel mit Petrol-ether/Dichlormethan (1:4) eluiert man einen gelben Vorlauf mit $(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NC})\text{Cr}(\text{CO})_5$, anschließend eine orange Fraktion mit $(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NC})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ (identifiziert durch $^1\text{H-NMR}$ und Elementaranalyse), dann mit Petrolether/Dichlormethan/Aceton (10:1:1) das rote Acetal **12** (s. u.) und anschließend das rote Azetidin **13** (s. u.). Ein geringer Anteil von **10c** befindet sich in der letzten roten Fraktion. Ausb. ca. 20 mg (5%), rote Kristalle. – $^1\text{H-NMR}$ bei 25 °C: $\delta = 8.93$ (1H, br, mit D_2O austauschbar, NH Indol), 8.52 (1H, d, $J_{4,6} = 2.2$ Hz, H^4), 8.29 (1H, dd, $J_{6,7} = 9.2$, $J_{6,4} = 2.2$ Hz, H^6), 8.17 (2H, d, Aufspaltung 9.2 Hz, $\text{H}^{3,5}$ Nitroanilin), 8.12 (1H, br, NH Nitroanilin), 7.81 (2H, „d“, H^o Benzoyl), 7.64 (1H, „t“, H^p Benzoyl), 7.52 (1H, „t“, H^m Benzoyl), 6.98 (2H, „d“, Aufspaltung 9.2 Hz, $\text{H}^{2,6}$ Nitroanilin). – IR (KBr): ν_{NH} 3500 (breit), 3400 (breit), 1600 (st), 1550 (st), 1500 (st), 1480 cm^{-1} (st). – MS (FD): $m/z = 403$ (10%, $\text{M} + 1$), 402 (100, M^\oplus).

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_5$ (402.4) Ber. C 62.69 H 3.51 N 13.92 Gef. C 62.40 H 3.47 N 13.85

2-Benzoyl-5-methoxy-3-(4-methoxyphenylamino)-1H-indol (10d): 326 mg (1.00 mmol) **2a** werden wie oben mit 399 mg (3.00 mmol) **1d** umgesetzt. Ausb. 220 mg (58%), rote Kristalle, Schmp. 143 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (s. Abb. 1), bei 300 K: $\delta = 7.81$ (2H, „d“, H^o CPh), 7.47 (3H, m, $\text{H}^{m,p}$ CPh), 6.98 (1H, dd, $J = 9$ und 2 Hz, H^6), 6.89 (2H, s, aufgrund dynamischer Effekte stark verbreitert, $\text{H}^{2,6}$ Methoxyanilin), 3.81 (3H, s, breit, 4'- CH_3O), 3.58 (3H, s, schwach verbreitert, 5- OCH_3); bei 224 K (unteres Grenzspektrum): $\delta = 9.35$ (1H, s, br, NH Indol), 8.00 (1H, s, br, NH Methoxyanilin), 7.87 (2H, „d“, H^o Benzoyl), 7.60 (3H, m, $\text{H}^{m,p}$ Benzoyl), 7.30 (3H, s, br, H^7 und $\text{H}^{3,5}$ von Methoxyanilin), 7.03 (1H, dd, $J = 9$ und 2 Hz, H^6), 6.90 (2H, „d“, br, $\text{H}^{2,6}$ Methoxyanilin), 6.60 (1H, „s“, br, H^4), 3.85 (3H, s, 5- OCH_3), 3.60 (3H, 4'- OCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ zeigt bei 258 K scharfe Signale. Bei 300 K sind die nachfolgend durch * gekennzeichneten Signale verbreitert: $\delta = 185.48^*$ (s, CPh), 155.40* (s, C^4 Methoxyanilin), 152.32 (s, C^5), 138.87 (s, C^i Benzoyl); 136.06*, 135.06*, 133.72* (je s, C^1 Methoxyanilin, C^3 und C^{7a}); 130.90 (d, C^4 Benzoyl); 128.29 und 127.94 (je d, je 2C, $\text{C}^{2,6}$ und $\text{C}^{3,5}$ Benzoyl), 122.60* (d, 2C, $\text{C}^{2,6}$ Methoxyanilin), 120.69* (s, C^2), 119.26 (d, C^6), 118.30 (s, C^{3a}), 113.94* (d, 2C, $\text{C}^{3,5}$ Methoxyanilin), 113.34* (d, C^4), 103.28* (d, C^7); 55.25 und 55.16 (je q, OCH_3). – IR (KBr): ν_{NH} 3420 (breit), 3300 (sehr breit), 1590 (st), 1560 (st), 1530 (st), 1510 cm^{-1} (st). – MS (70 eV): $m/z = 373$ ($\text{M} + 1$, 58%), 372 (M^\oplus , 100), 371 ($\text{M} - 1$, 70), 357 ($\text{M} - \text{CH}_3$, 40), 342 (357 - CH_3 , 20), 186 ($\text{M}^{2\oplus}$, 25), 105 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, 60).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ (372.4) Ber. C 74.18 H 5.41 N 7.52 Gef. C 74.17 H 5.42 N 7.50

2-Benzoyl-7-methoxy-3-(2-methoxyphenylamino)-1H-indol (10e): 326 mg (1.00 mmol) **2a** werden wie oben mit 399 mg (3.00 mmol) **1e** umgesetzt. Ausb. 250 mg (66%), gelbes Öl. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.47$ (1H, s, br, NH Indol), 8.23 (1H, s, br, NH Methoxyanilin), 7.83 (2H, „d“, H^o Benzoyl), 7.50 (3H, m, $\text{H}^{m,p}$ Benzoyl), 7.19 (1H, dd, $J = 7.5$ und 1.5 Hz), 7.13 (1H, d, $J = 8.3$ Hz), 6.89 (4H, m), 6.72 (1H, d, $J = 7.5$ Hz), 3.95 und 3.87 (je 3H, OCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 185.96$ (s, CPh), 149.04 und 146.27 (je s, C^7 Indol und C^2 Methoxyanilin), 138.82 (s, C^i Benzoyl), 132.24 (s, 2C, C^3 und C^{7a}), 131.18 (d, C^4 Benzoyl), 128.64 (s, C^1 Methoxyanilin), 128.36 und 128.10 (je d, je 2C, $\text{C}^{2,6}$ und $\text{C}^{3,5}$ Benzoyl), 121.69 und 121.25 (je s, C^2 und C^{3a}); 120.86, 120.22, 119.29, 116.44 und 115.58 (je d, $\text{C}^{4,5,6}$ Indol, $\text{C}^{3,4}$ Methoxyanilin), 110.17 (d, C^2 und C^5 Methoxyanilin), 55.34 und 55.09 (je q, OCH_3). – IR (KBr): ν_{NH} 3400 (breit), 1600 (st), 1570 (st), 1545 cm^{-1} (st). – MS (70 eV): $m/z = 373$ ($\text{M} + 1$, 18%), 372 (M^\oplus , 100), 371 ($\text{M} - 1$, 40), 357 ($\text{M} - \text{CH}_3$, 30), 342 (357 - CH_3 , 20), 252 (38), 105 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, 40). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 260 (4.51), 316 (4.17), 426 nm (4.06).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ (372.4) Ber. C 74.18 H 5.41 N 7.52 Gef. C 73.92 H 5.79 N 7.82

3-(Phenylamino)-2-thenoyl-1H-indol (10f): 376 mg (1.00 mmol) **2c** werden wie oben mit 309 mg (3.00 mmol) **1a** umgesetzt. Die orangefarbene Fraktion enthält 263 mg (70%) **10f**, rote Kristalle, Schmp. 138 °C (aus CH₂Cl₂/Petrolether). Bei anschließender Elution mit Dichlormethan/Ether (1:1) erhält man eine gelbe Fraktion mit 30 mg 1,3-Dihydro-3-(phenylimino)-2H-indol-2-on (**19a**) (s. u.): Eine Vergleichsprobe dieser Verbindung wurde auf unabhängigem Weg durch Umsetzung von Isatin mit Anilin (1:1, ohne Lösungsmittel, 30 min 70 °C) hergestellt.

10f: ¹H-NMR: δ = 9.21 (1 H, br, mit D₂O austauschbar, NH Indol), 8.00 (1 H, br, mit D₂O austauschbar, NH von HNPh), 7.91 (1 H, dd, *J* = 5 und 1 Hz, H⁵ Thienyl), 7.62 (1 H, dd, *J* = 4 und 1 Hz, H³ Thienyl), 7.40 (1 H, d, H⁴), 7.35 (2 H, m, H^{6,7}), 7.30 (2 H, „t“, H^m HNPh), 7.18 (2 H, „d“, H^o HNPh), 7.17 (1 H, dd, *J* = 4 und 5 Hz, H⁴ Thienyl), 7.05 (1 H, H^p HNPh), 6.95 (1 H, „t“, H⁵). – ¹³C-NMR: δ = 176.66 (s, CO-Thienyl), 141.74 (s, C^{7a}), 138.47 (s, Cⁱ HNPh), 143.60 (s, C², Thienyl), 135.26 (s, C³), 131.89 (d, C⁶); 130.85, 127.81 und 127.57 (je 1 C, d, C³⁻⁵ Thienyl), 128.83 (2 C, d, C^m HNPh), 123.38 (d, C⁴), 122.26 (d, C⁵), 120.34 (s, C²), 119.93 (2 C, d, C^o HNPh), 119.24 (s, C^{3a}), 119.06 (d, C^p HNPh), 112.64 (d, C⁷). – IR (KBr): νNH 3400 (breit) und 3340 (breit), 1580 (st, 2 Schultern), 1560 (st), 1530 (st), 1490 cm⁻¹ (st). – MS (FD): *m/z* = 318 (100%, M[⊕]), 317 (100, M – 1), 234 (95, 317 – C₄H₃S), 205 (70), 84 (100, C₄H₄S). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 230 (4.21), 262 (4.32), 336 (4.26), 440 nm (4.09).

C₁₉H₁₄N₂OS (318.4) Ber. C 71.68 H 4.43 N 8.80 Gef. C 71.28 H 4.40 N 8.74

2-Acetyl-3-(phenylamino)-1H-indol (10g): 364 mg (1.00 mmol) **2d** werden in 5 ml Ether (!) mit 309 mg (3.00 mmol) **1a** umgesetzt. Ausb. 190 mg (76%), Schmp. 188 °C (aus CH₂Cl₂/Petrolether 1:1). – ¹H-NMR: δ = 8.25 (1 H, br, mit D₂O austauschbar, NH Indol), 7.52 (1 H, br, mit D₂O austauschbar, NH HNPh), 7.40 (1 H, d, H⁴), 7.34 (2 H, m, H^{6,7}), 7.26 (2 H, „t“, H^m HNPh), 7.01 (2 H, „d“, H^o HNPh), 6.98 (1 H, H^p HNPh), 6.96 (1 H, „t“, H⁵), 2.66 (3 H, s, COCH₃). – IR (KBr): νNH 3340 (scharf) und 3320 (breit), 1615 (st), 1590 (st, Schulter), 1570 (st), 1530 (st), 1490 cm⁻¹ (st). – MS (FD): *m/z* = 250 (M[⊕]). – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 240 (4.28), 260 (4.08), 298 (4.14), 390 nm (3.81).

C₁₆H₁₄N₂O (250.3) Ber. C 76.78 H 5.64 N 11.19 Gef. C 76.66 H 5.65 N 11.20

3. Pyrazino-diindole (18)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 326 mg (1.00 mmol) **2a** werden in einem verschraubbaren 25-ml-Glasgefäß in 3 ml trockenem Ether mit 3.00 mmol Arylisocyanid **1** in 10 ml trockenem Ether bei 20 °C tropfenweise unter lebhaftem Rühren umgesetzt. Beim Erwärmen (des verschraubten Gefäßes) auf 50 °C scheiden sich farblose Kristalle der in Ether schwerlöslichen Pyrazino-diindole **18** ab. Bei Einwirkung von HCl-Dämpfen zeigt **18** eine intensive Verfärbung nach blau bzw. violett.

6,13-Diethoxy-6,13-diphenyl-7,14-bis(phenylamino)-6H,13H-pyrazino[1,2-a:4,5-a']diindol (18a): 326 mg (1.00 mmol) **2a** und 309 mg (3.00 mmol) **1a** ergeben nach 4 h bei 60 °C 170 mg (50%) **18a**. Schmp. 250 °C (aus CH₂Cl₂/Ether). – ¹H-NMR: δ = 7.52 (4H, „d“, H^o C – Ph), 7.30 (4H, m, H^{1,4,8,11}), 7.18 (2H, „t“, H^p C – Ph), 7.16 (4H, „t“, H^m C – Ph), 7.11 (4H, H^m HNPh), 6.99 (4H, m, H^{2,3,9,10}), 6.78 (2H, „t“, H^p HNPh), 6.63 (4H, „d“, H^o HNPh); 3.70 und 3.30 (je 2H, diastereotope OCH₂-Gruppen), 1.05 (6H, t, C – CH₃). – ¹³C-NMR: δ = 146.39 (s, Cⁱ HNPh), 142.57 (s, C^{4a,11a}), 133.23 (s, Cⁱ C – Ph), 128.93 (d, C^m C – Ph), 128.20 (d, C^m HNPh), 128.09 (d, C^p C – Ph), 127.64 (s, C^{7,14}), 126.39 (s, C^{6a,13a}), 125.77 (d, C^o C – Ph), 123.08 (d, C^{3,9}), 120.80 (d, C^{1,8}), 119.49 (d, C^{3,10}), 118.38 (d, C^p HNPh), 117.58 (s, C^{7a,14a}), 114.54 (d, C^{4,11}), 114.02 (d, C^o HNPh), 87.10 (s, C^{6,13}), 59.33 (t, OCH₂), 14.66 (q, C – CH₃). – IR (KBr): νNH 3400, breite Schulter bei 3410, 1600 cm⁻¹ (st). – MS (FD): *m/z* = 681 (M[⊕]). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 240 nm sh (4.72).

C₄₆H₄₀N₄O₂ (680.9) Ber. C 81.15 H 5.92 N 8.23

Gef. C 80.93 H 5.82 N 7.91

Molmasse (Beckmann) Gef. 633, 648, 638, 643

6,13-Diethoxy-2,9-dimethyl-7,14-bis(4-methylphenylamino)-6,13-diphenyl-6H,13H-pyrazino-[1,2-a:4,5-a']diindol (**18b**): 326 mg (1.00 mmol) **2a** und 351 mg (3.00 mmol) **1b** ergeben nach 24 h bei 25 °C 185 mg (50%) farblose, in gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlösliche Kristalle von **18b**. Schmp. ab 300 °C (Zers.). – ¹H-NMR: Im Gegensatz zu **18a** liegt **18b** als 2:1-Diastereomergemisch vor. Die Resonanzsignale des Nebenproduktes sind jeweils in Klammern angegeben: $\delta = 7.54(7.46)$ (4H, „d“, H^o C–Ph), 7.25–7.10(7.25–7.10) (10H, m, H^{1,3,8,10}, H^{m,p} C–Ph), 6.92(6.96) (4H, „d“, H^{3,5} N-Tolyl), 6.79 (2H, H^{4,11}), 6.50 (6.56) (4H, „d“, H^{2,6} N-Tolyl), 5.10(5.17) (2H, s, NH), 3.64 und 3.49 (3.46 und 3.25) (je 2H, diastereotope OCH₂-Gruppe), 2.25 (12H, s, Ar-CH₃), 1.03(1.20) (6H, t, C–CH₃). – MS (FD): $m/z = 737$ (32%, M⁺), 691 (30, M – EtOH), 645 (100, M – 2 EtOH). – IR (KBr): $\nu_{\text{NH}} 3400 \text{ cm}^{-1}$.

C₅₀H₄₈N₄O₂ (737.0) Ber. C 81.49 H 6.56 N 7.60 Gef. C 81.64 H 6.37 N 7.82

4. Azetidin und Nebenprodukte

3-Ethoxy-N-(4-nitrophenyl)-2-(4-nitrophenylamino)-3-phenylpropenimidsäure-ethylester (**11**) und 2-(α,α -Diethoxybenzyl)-5-nitro-3-(4-nitrophenylamino)-1H-indol (**12**): Zu einer Lösung von 326 mg (1.00 mmol) **2a** und 46 mg (1.0 mmol) trockenem Ethanol in 5 ml trockenem THF werden 444 mg (3.00 mmol) **1c** in 10 ml trockenem THF unter lebhaftem Rühren bei 25 °C getropft (ca. 15 min). Man dampft ein, nimmt in wenig Toluol auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2). Mit Petrolether/Dichlormethan (1:4) wird zunächst gelbes (O₂NC₆H₄NC)-Cr(CO)₅ (ca. 200 mg), dann eine hellgelbe Fraktion (ca. 180 mg) mit etwa gleichen Anteilen an **11** und **12**, anschließend eine geringe Menge (ca. 30–40 mg) einer gelborangen Fraktion mit **13** (s.u.) abgetrennt. **11** und **12** können an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan/Aceton (10:1:1) getrennt werden, wobei **11** vor **12** eluiert wird. Umkristallisieren jeweils aus Dichlormethan/Petrolether (1:1) bei 25 °C.

11: Hellgelbe Kristalle, Schmp. 190 °C. – ¹H-NMR: $\delta = 8.08$ und 8.01 (je 2H, d, $J = 9$ Hz), 7.34 (5H, „s“, C₆H₅), 6.63 und 6.41 (je 2H, d, $J = 9$ Hz), 4.77 (1H, s, NH), 4.44 und 3.76 (je 2H, q, OCH₂), 1.50 und 1.34 (je 3H, t, CH₃). – IR (KBr): $\nu_{\text{NH}} 3450$ (breit), 3380 und 3340 (scharf), 1650 cm⁻¹ (s), 1600 (s), 1590 (s), 1510 cm⁻¹ (s). – MS: $m/z = 477$ (10%, M + 1), 476 (40), 447 (10, M – Et), 419 (4), 281 (10), 253 (16), 105 (100).

12: Rote Kristalle, Schmp. 144 °C. – ¹H-NMR (in CDCl₃, in Klammern sind jeweils die Chemischen Verschiebungen in C₆D₆ angegeben): $\delta = 9.10(8.24)$ (1H, s breit, NH Indol), 8.25(8.33) (1H, d, $J = 2$ Hz, H⁴), 8.13(8.06) (1H, dd, $J_{6,7} = 9$, $J_{6,4} = 2$ Hz, H⁶), 7.96(7.79) (2H, „d“, Aufspaltung 9.2 Hz, H^{3,5} NC₆H₄NO₂), 7.50(6.53) (1H, d, $J_{7,6} = 9$ Hz, H⁷), 7.45(7.31) (2H, „d“, H^o C₆H₅), 7.21(6.96) (3H, m, H^{m,p} C₆H₅), 6.38(5.76) (2H, „d“, H^{4,6} NC₆H₄NO₂), 5.63(4.84) (1H, s, NH), 3.36(3.10 und 3.00) (4H, m, 2 diastereotope OCH₂), 1.18(0.96) (6H, t, 2 CH₃). – ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 152.11$ (s, Cⁱ NC₆H₄NO₂); 141.94, 139.37, 139.16 (je s, C⁵ und C^{7a} Indol, Cⁱ C₆H₅); 136.50, 135.68 (je s, C² Indol und C⁴ NC₆H₄NO₂), 128.56 (d, C⁴ C₆H₅), 128.23 (d, 2C, C^{3,5} C₆H₅); 126.41, 125.95 (je d, je 2C, C^{2,6} C₆H₅ und C^{3,5} NC₆H₄NO₂), 124.40 (s, C^{3a}); 118.28, 115.84, 112.06 (je s, C^{4,6,7}), 114.60 (s, C²), 112.28 (d, 2C, C^{2,6} NC₆H₄NO₂), 99.21 (s, C(OEt)₂Ph), 57.71 (t, 2C, OCH₂), 14.90 (q, 2C, CH₃). – IR (KBr): $\nu_{\text{NH}} 3480$ (breit), 3420 (scharf), 3390 (Schulter); 1600 (s), 1500 cm⁻¹.

C₂₅H₂₄N₄O₆ (476.5) Ber. C 63.02 H 5.08 N 11.76 **11**: Gef. C 62.80 H 5.03 N 11.61

12: Gef. C 62.79 H 5.15 N 11.57

2-(α -Ethoxybenzyliden)-1-(4-nitrophenyl)-3,4-bis(4-nitrophenylimino)azetidin (**13**): Zu 592 mg (4.00 mmol) **1c** in 5 ml trockenem Dichlormethan tropft man bei 25 °C unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 326 mg (1.00 mmol) **2a** in 3 ml CH₂Cl₂. Man dampft nach 10 min ein, nimmt in wenig Dichlormethan auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm) mit Dichlormethan/Petrolether (4:1). Nach einem gelben Vorlauf von (O₂NC₆H₄NC)Cr(CO)₅ wird eine

breite, orange Zone mit **13** eluiert. Ausb. 400 mg (69%), rote Kristalle, Schmp. 212 °C (aus Dichlormethan/Petrolether bei 25 °C). – ¹H-NMR: vgl. Erläuterungen zu Abb. 1. – ¹³C-NMR (Linienform hängt stark von der Temperatur ab. Das untere Grenzspektrum (240 K) entspricht dem Isomerengemisch aus **13** und **13'**): δ = 153.80, 153.38, 152.90, 152.47 (2C), 151.01, 150.61 und 149.04 (je s, 2 C=N, 6 Cⁱ NC₆H₄NO₂); 144.50, 144.15 (2C), 143.56, 143.27, 142.93, 140.13, 139.91 und 139.57 (2C) (je s, 6 C-NO₂, 2 C=N), 2 Cⁱ C₆H₅); 132.10, 131.43, 130.82 und 128.50 (je s, C=C(OEt)Ph); 130.37, 128.66, 128.54 (2C) und 128.28 (je d, C₆H₅); 124.50, 124.08, 123.86, 123.57 (2C) und 122.94 (je d, C^{3,5} NC₆H₄NO₂); 120.90, 120.69, 120.27, 120.13, 120.10, 119.74 (je d, C^{2,6} NC₆H₄NO₂); 68.69 und 66.89 (je t, OCH₂); 15.60 und 16.20 (je q, CH₃). – Bei 300 K ist das ¹³C-NMR-Spektrum linienärmer. Scharfe Signale werden beobachtet bei 153.88, 151.67, 145.18, 144.07 und 140.89 (je s); 130.68, 129.14 (2C) und 129.02 (2C) (je d, C₆H₅); 124.68, 124.53, 123.89 (je d, je 2C, C^{3,5} NC₆H₄NO₂); 121.30, 120.56 (je d, je 2C, C^{2,6} von zwei NC₆H₄NO₂); 15.6 (CH₃); die Resonanzsignale der übrigen C-Atome sind stark verbreitert. – IR (KBr): keine νNH, νC=N 1710 und 1585 cm⁻¹ (beide sehr intensiv) und als *exo*-Doppelbindungen eines Vierrings hypsochrom verschoben. – MS: *m/z* = 578 (5%, M[⊕]), 430 (4, 578 – CNC₆H₄NO₂), 282 (40, 430 – CNC₆H₄NO₂), 105 (100, COC₆H₅).

C₃₀H₂₂N₆O₇ (578.6) Ber. C 62.28 H 3.83 N 14.53 Gef. C 62.17 H 4.02 N 14.56

4-Ethoxy-N-(4-nitrophenyl)-3-(4-nitrophenylamino)-2-(4-nitrophenylimino)-4-phenyl-3-butenamid (20): 289 mg (0.50 mmol) **13** in 5 ml THF werden mit 5 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Es tritt eine leichte Farbvertiefung ein. Nach 5 min werden 20 ml Wasser zugesetzt und **20** mit 2 × 10 ml Dichlormethan extrahiert. Man trocknet über Na₂SO₄, dampft auf 3 ml ein und fällt mit Petrolether aus. Ausb. 250 mg (87%), gelbes amorphes Pulver, Schmp. 185 °C. – ¹H-NMR: δ = 8.11 und 7.96 (je 2H, „AB“-Typ, *J* = 9.2 Hz, CONC₆H₄NO₂), 7.91 und 7.83 (je 2H, d, *J* = 9.2 Hz, H^{3,5} NC₆H₄NO₂), 7.61 (2H, H^o C₆H₅), 7.43 (3H, H^{m,p} C₆H₅), 6.95 und 6.32 (je 1H, s scharf, NH), 6.74 und 6.52 (je 2H, d, *J* = 9.2 Hz, H^{2,6} NC₆H₄NO₂), 3.58 (2H, m, OCH₂, aufgrund der Verdrillung des Moleküls sind die Methylenprotonen diastereotop), 1.27 (3H, t, CH₃). – ¹³C-NMR: δ = 167.06 (s, C=O), 147.76 (s, C=N); 144.38, 143.34, 141.88, 141.82, 140.25 und 135.40 (je s, C¹ und C⁴ von NC₆H₄NO₂), 134.15 (s, Cⁱ C₆H₅), 129.79 (d, C^p C₆H₅), 129.43 (2C, d, C^m C₆H₅), 125.39 (2C, C^o C₆H₅); 125.12, 124.71 und 124.41 (je 2C, d, C^{3,5} von NC₆H₄NO₂); 119.89, 117.28 und 114.88 (je 2C, d, C^{2,6} von NC₆H₄NO₂), 111.14 (s, C=C(OEt)), 94.14 (s, C=C(NH-ar)), 59.03 (t, OCH₂), 14.62 (q, CH₃). – IR (KBr): νNH 3350 (breit), 1715, 1680 und 1600 cm⁻¹. – MS: *m/z* = 596 (20%, M[⊕]), 550 (25, 596 – NO₂), 385 (20, 550 – OCNHC₆H₄NC), 309 (40, 385 – C₆H₄), 259 (40), 105 (100, COC₆H₅).

C₃₀H₂₄N₆O₈ (596.6) Ber. C 60.34 H 4.02 N 14.08 Gef. C 60.08 H 4.18 N 13.76

11-Ethoxy-7-nitro-5-(4-nitrophenyl)-5H-indolo[3,2-b]chinolin (15c): 238 mg (0.50 mmol) **12** in 2 ml trockenem Methylenchlorid werden mit einem Tropfen BF₃-Diethylether versetzt. Es tritt ein Farbumschlag nach rot ein. Beim Stehenlassen scheidet sich **15c** in Form dunkelroter, in CH₂Cl₂ schwerlöslicher Kristalle ab. Ausb. 200 mg (84%), Schmp. 248 °C. – ¹H-NMR: δ = 8.52 (1H, d, *J* = 2 Hz, H⁶), 8.29 (1H, dd, *J*_{8,9} = 9.2, *J*_{6,8} = 2 Hz, H⁸), 8.17 (2H, d, *J* = 9.2 Hz, H^{3,5} Nitrophenyl), 7.81 und 7.64 (je 2H), 7.50 (1H, d, *J*_{9,8} = 9.2 Hz, H⁹), 6.98 (2H, d, *J* = 9.2 Hz, H^{2,6} Nitrophenyl), 3.70 (4H, q, OCH₂), 1.24 (6H, t, CH₃). – IR (KBr): 1600 (s), 1540, 1500 cm⁻¹ (s). – MS: *m/z* = 428 (50%, M[⊕]), 400 (40), 105 (100).

C₂₃H₁₆N₄O₅ (428.5) Für Monohydrat: Ber. C 61.53 H 4.45 N 12.48
Gef. C 61.87 H 4.85 N 12.28

5. Indolenine und Indolone

2-(α-Ethoxybenzyliden)-7-methoxy-3-(2-methoxyphenylamino)-2H-indol (16e): 326 mg (1.00 mmol) **2a** in 3 ml trockenem Ether werden mit 429 mg (3.00 mmol) **1e** umgesetzt. Nach 20 h bei

20 °C sind ca. 160 mg (40%) **16e**, rote Kristalle, Schmp. 145 °C, ausgefallen. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Chromatographie an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm) mit Petrolether/Ether (4:1) nach einem Vorlauf von 250 mg farblosem (*o*-CH₃OC₆H₄NCr(CO)₅ (DC-Vergleich mit authentischem Material) aus der 1. roten Fraktion weitere 20 mg **16e** isolieren. Mit Dichlormethan erhält man anschließend eine dunkelrote Fraktion aus ca. 50 mg Isatinanil **19e**. — ¹H-NMR (Isomergemisch aus **16e**:**16e'** = 4:1, die Chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale von **16e'** konnten nur partiell zugeordnet werden, da sie teilweise von anderen Signalgruppen überdeckt werden).

16e: δ = 7.18 (1H, t, H⁴ Methoxyanilin), 7.12 (2H, m, H^{2,6} Phenyl), 6.93 (3H, m, H^{3,4,5} Phenyl), 6.9 und 6.8 (3H, m, H^{4,5,6}), 6.82 (1H, d, H³ Methoxyanilin), 6.75 (1H, t, H⁵ Methoxyanilin), 6.43 (1H, NH, mit D₂O austauschbar), 6.32 (1H, d, H⁶ Methoxyanilin), 4.12 (2H, q, OCH₂), 1.24 (3H, t, CH₃).

16e': δ = 7.72 (1H, d, H² der diastereotopen Protonen H^{2,6} Phenyl), 7.36 und 7.30 (3H, m, H^{3,4,5} Phenyl), 6.65 (1H, d), 6.59 (2H, m), 6.50 (2H, „d“), 4.66 (1H, NH, mit D₂O austauschbar), 4.35 (2H, q, OCH₂), 1.25 (3H, t, CH₃).

¹³C-NMR von **16e**: δ = 163.19 (s, C=N); 150.56, 149.28 und 148.22 (je s, C—OEt), 142.70 und 141.18 (je s, C³ und Cⁱ Methoxyanilin), 135.55 (s, Cⁱ Phenyl), 131.19 (d, C⁴ Phenyl), 126.85 und 117.86 (je s, C² und =C(OEt)Ph); 126.48, 124.84, 124.17, 121.38, 121.18, 120.37, 119.23, 117.61, 114.13, 111.76, 110.03 (je d), 66.44 (t, OCH₂), 55.09 und 54.84 (je q, OCH₃), 15.23 (q, CH₃). — IR (KBr): νNH 3600–3100 (breit), 3360 (scharfe Monomerbande), 1640 (s), 1600, 1590 cm⁻¹. — MS (FD): *m/z* = 400 (M[⊕]). — MS (70 eV): *m/z* = 400 (M[⊕], 62%), 371 (65, M – C₂H₅), 340 (100, 371 – OCH₃), 312 (18), 238 (18, 371 – CH₃OC₆H₄NC). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 262 (4.61), 326 (3.84), 340 (3.73), 400 nm (3.51).

C₂₅H₂₄N₂O₃ (400.5) Ber. C 74.98 H 6.04 N 6.99

Gef. C 74.93 H 5.98 N 6.82 Molmasse 371 (Beckmann)

1,3-Dihydro-3-(phenylimino)-2H-indol-2-on (19a): ¹H-NMR: δ = 9.18 (1H, s breit, NH), 7.46 (2H, „t“, H^m = NPh), 7.32 (1H, „t“, H⁵), 7.22 (1H, H^p = NPh), 7.03 (2H, „d“, H^o = NPh), 6.94 (1H, „d“, H⁴), 6.70 (1H, „t“, H⁶), 6.63 (1H, „d“, H⁷). — ¹³C-NMR: δ = 165.66 (s, CO, C²), 154.83 (s, C³, C=N), 150.02 (s, Cⁱ = NPh), 145.88 (s, C^{7a}), 134.35 (d, C⁶), 129.38 (2C, C^m = NPh), 126.22 (d, C^p = NPh), 125.43 (d, C⁴), 122.68 (d, C⁵), 117.87 (d, C^o = NPh), 116.08 (s, C^{3a}), 111.99 (d, C⁷). — IR (KBr): νNH 3200 und 3100 (breit), 1735 (st, C=O), 1610 cm⁻¹ (st, Schulter). — MS (70 eV): *m/z* = 222 (30%, M[⊕]), 194 (50, M – CO), 147 (50), 119 (100, M – CNPh), 92 (83).

C₁₄H₁₀N₂O (222.3) Ber. C 75.66 H 4.54 N 12.60 Gef. C 75.54 H 4.63 N 12.49

1,3-Dihydro-7-methoxy-3-(2-methoxyphenylimino)-2H-indol-2-on (19e): ¹H-NMR: δ = 8.44 (1H, s br, NH); 7.23 (1H, t) und 6.98 (3H, m) (H^{3–6} Methoxyanil), 6.89 (1H, d, J_{4,5} = 8.2 Hz, H⁴), 6.71 (1H, dd, J = 8.2 und 7.7 Hz, H⁵), 6.32 (1H, d, J_{6,5} = 7.7 Hz, H⁶), 3.90 und 3.74 (je 3H, OCH₃). — MS (70 eV): *m/z* = 282 (M[⊕], 100%), 254 (90, M – CO).

C₁₆H₁₄N₂O₃ (282.3) Ber. C 68.58 H 4.96 N 9.92 Gef. C 68.45 H 5.01 N 9.75

CAS-Registry-Nummern

1a: 931-54-4 / **1b**: 7175-47-5 / **1c**: 1984-23-2 / **1d**: 10349-38-9 / **1e**: 20771-60-2 / **2a**: 26160-57-6 / **2c**: 101137-02-4 / **2d**: 25879-46-3 / **5**: 101671-40-3 / **7**: 101671-20-9 / **10a**: 98481-96-0 / **10b**: 101671-21-0 / **10c**: 101671-22-1 / **10d**: 101671-25-4 / **10e**: 101671-26-5 / **10f**: 98481-98-2 / **10g**: 101671-28-7 / **11**: 101671-33-4 / **12**: 101671-23-2 / **13**: 101671-24-3 / **13'**: 101671-34-5 / **15c**: 101671-36-7 / **16e**: 101671-37-8 / **16e'**: 101671-38-9 / **18a** (Isomeres 1): 101671-29-8 / **18a** (Isomeres 2): 101671-30-1 / **18b** (Isomeres 1): 101671-31-2 / **18b** (Isomeres 2): 101671-32-3 / **19a**: 101671-27-6 / **19e**: 101671-39-0 / **20**: 101671-35-6 / MeNC: 593-75-9 / *t*-BuNC: 7188-38-7 / (O₂N-*p*-C₆H₄NCr(CO)₅: 101654-02-8 / (O₂N-*p*-C₆H₄NC)₂Cr(CO)₄: 101654-03-9

- 1) 14. Mitteilung: *R. Aumann, E. Kuckert* und *H. Heinen*, *Angew. Chem.* **97**, 960 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 978 (1985).
- 2) 2a) *R. Aumann* und *E. O. Fischer*, *Chem. Ber.* **101**, 954 (1968). – 2b) *C. G. Kreiter* und *R. Aumann*, *Chem. Ber.* **111**, 1223 (1978). – 2c) *C. Krüger*, Mülheim 1985, unveröffentlicht.
- 3) *D. J. Yarrow, J. A. Ibers, Y. Tatsuno* und *S. Otsuka*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8590 (1973); *K. Ogawa, A. Torii, H. Kobayashi-Tamura, T. Watanabe, T. Yoshida* und *S. Otsuka*, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 991; *K. Itoh, I. Matsuda, F. Ueda, Y. Ueda, Y. Ishii* und *J. A. Ibers*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2118 (1977); *R. E. Cramer, K. Panchanatheswaran* und *J. W. Gilje*, *Angew. Chem.* **96**, 888 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 912 (1984).
- 4) *R. Aumann* und *E. Kuckert*, *Chem. Ber.* **119**, 156 (1986).
- 5) *R. Aumann* und *H. Heinen*, *Chem. Ber.* **118**, 952 (1985).
- 6) 6a) *R. Aumann* und *H. Heinen*, *Chem. Ber.* **118**, 4186 (1985). – 6b) *R. Aumann* und *E. Kuckert*, unveröffentlicht.
- 7) Vgl. The Tautomerism of Heterocycles, *J. Elguero, C. Marzin, A. Katritzky* und *P. Linda*, *Adv. Heterocycl. Chem., Suppl. I*, 1976.
- 8) *S. J. Holt* und *V. Petrow*, *J. Chem. Soc.* **1948**, 919; *E. Gellért, Raymond-Hamet* und *E. Schlittler*, *Helv. Chim. Acta* **34**, 642 (1951).
- 9) *R. Aumann, H. Heinen* und *C. Krüger*, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 10) *J. A. Deyrup, M. M. Vestling, W. V. Hagan* und *H. Y. Yun*, *Tetrahedron* **25**, 1467 (1969).
- 11) Vgl. *I. Ugi*, *Isonitrile Chemistry*, Academic Press, New York 1971.

[20/86]