

Chem. Ber. 119, 3801 – 3811 (1986)

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 17¹⁾**Ein neuer Weg zu Pyrrolen. – Templat-Synthesen mit Alkenylcarben-Komplexen und Isocyaniden über 1-Aza-pentatrien- und 1-Aza-heptatetraen-Komplexe**

Rudolf Aumann* und Heinrich Heinen

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

Eingegangen am 25. Juli 1986

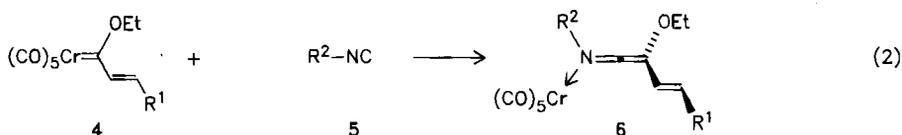
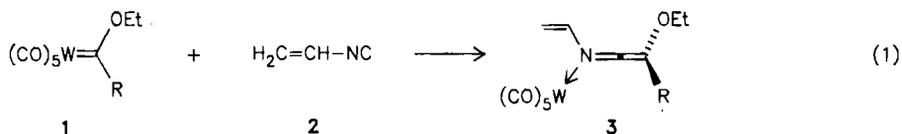
Alkenylcarben-Komplexe **4a, b** addieren Isocyanide R^2-NC (**5a–c**) zu 1-Aza-1,2,4-pentatrien- bzw. 1-Aza-1,2,4,6-heptatetraen-Komplexen **6a–d**. Aus diesen können selektiv Pyrrole (durch intramolekulare Cyclisierung), carbocyclische Fünf- (durch [4 + 1]-Cycloaddition) oder Sechsringe (durch [4 + 2]-Cycloaddition) sowie 3-Imidazoline hergestellt werden. Der Reaktionsverlauf wird jeweils vom Raumbedarf des Isocyanids bestimmt: **6a** ($R^2 = c-C_6H_{11}$) isomerisiert bei 25°C zum Dihydropyrrolyliden-Komplex **7a**, der ab 90°C unter 1,3-Wasserstoff-Wanderung glatt zum 3-Ethoxypyrrol **8a** zerfällt. **6b** ($R^2 = C(CH_3)_3$) hingegen zeigt keine Isomerisierungstendenz, addiert jedoch rasch ein Äquivalent **5b** am Metall unter Freisetzung von 1-Aza-1,2,4-pentatrien **10**. Dieses bildet mit Maleinsäureanhydrid ein Amino-ethoxy-cyclohexadien **14**, das an Luft zum Amino-ethoxy-phthalsäureanhydrid **15** oxidiert wird. Im Gegensatz zu **6b** addiert das sterisch weniger anspruchsvolle **6c** ($R^2 = CH_3$) ein zweites Äquivalent **5c** (nicht am Metall, sondern) am Ketenimin-Ligand. Dabei entstehen in Konkurrenz der tiefblaue Bis(imino)cyclopenten- **16a** und der gelbe 3-Imidazolin-Komplex **17**. Die Cyclisierung erfolgt in diesem Fall unter metallinduzierter anomaler Insertion einer C=N- in eine α -CH-Bindung der NCH_3 -Gruppe.

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 17¹⁾**A Novel Route to Pyrroles. – Template Syntheses with Alkenylcarbene Complexes and Isocyanides via 1-Aza-pentatriene- and 1-Aza-heptatetraene Complexes**

Alkenylcarbene complexes **4a, b** add isocyanides R^2-NC (**5a–c**) to give 1-aza-1,2,4-pentatriene- or 1-aza-1,2,4,6-heptatetraene complexes **6a–d**, which are suitable as building blocks for syntheses of pyrrols (via an intramolecular cycloaddition), carbocyclic five- (via [4 + 1] cycloaddition) or six-membered rings (via [4 + 2] cycloaddition) as well as 3-imidazolines. The reactivity of **6** strongly depends on steric influences of the *N*-alkylgroup R^2 : **6a** ($R^2 = c-C_6H_{11}$) smoothly isomerises at 25°C to give a dihydropyrrolylidene complex **7a**, which on heating to 100°C liberates 3-ethoxypyrrole **8a**. On the other hand, **6b** ($R^2 = C(CH_3)_3$) no longer shows a tendency for isomerisation, but instead adds a second molecule of **5b** at the metal to disengage 1-aza-1,2,4-pentatriene **10**. This adds maleic anhydride in a [4 + 2] fashion with formation of an amino-ethoxy-cyclohexadiene **14**, which can be easily oxidised on air to give the amino-ethoxy-phthalic anhydride **15**. A third type of reactivity

predominates with **6c** ($R^2 = \text{CH}_3$), in which case a second molecule of **5c** adds to the ketene imine ligand, thus leading to a dark blue bis(imino)cyclopentene **16a** and a yellow 3-imidazoline complex **17**. This cyclisation involves a metal-induced anomalous insertion of a $\text{C}=\text{N}$ bond into an $\alpha\text{-CH}$ bond of the NCH_3 group.

N-Vinylketenimine (3-Aza-1,2,4-pentatriene) waren bisher nicht bekannt, *C*-Vinylketenimine (1-Aza-1,2,4-pentatriene) sind nur vereinzelt beschrieben worden²⁾. Wir fanden nunmehr Templat-Synthesen für beide Verbindungsklassen, die über Alkyl(Aryl)carben-Komplexe **1** und Vinylisocyanid (**2**)³⁾ (Gleichung (1)) bzw. über Vinylcarben-Komplexe **4** und Alkylisocyanide **5** (Gleichung (2)) zu Metall-Komplexen **3** und **6** führen. Diese eignen sich aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit und vielfältigen Reaktionsmuster als Zwischenprodukte für neuartige Syntheseverfahren zur Darstellung carbocyclischer und heterocyclischer Ringe.



	R ¹		R ²		R ¹	R ²
4a	C ₆ H ₅	5a	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	6a	C ₆ H ₅	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁
b	<i>trans</i> -CH=CHC ₆ H ₅	b	(CH ₃) ₃ C	b	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₃ C
		c	CH ₃	c	C ₆ H ₅	CH ₃
				d	<i>trans</i> -CH=CHC ₆ H ₅	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁

Wir beschreiben hier die Darstellung von *C*-Vinylketenimin-Komplexen **6** und zeigen exemplarisch einige Umwandlungen, die jeweils sehr selektiv vom Raumbedarf der Gruppen R² gesteuert werden:

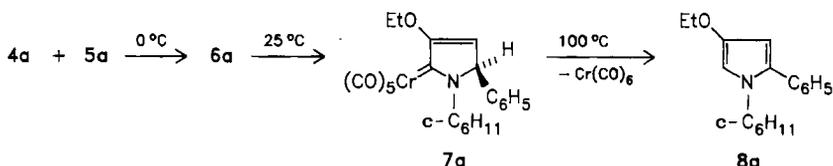
a) Templatgesteuerte Cyclisierungen von 1-Aza-pentatrien- bzw. 1-Aza-heptatetraen- **6** zu Dihydropyrrolyliden-Komplexen **7** sowie deren thermische Zersetzung zu Pyrrolen **8**.

b) Freisetzung von 1-Aza-pentatrienen und 1-Aza-heptatetraenen **10** durch Ligandenverdrängung aus **6** mit überschüssigem Isocyanid sowie deren [4 + 2]-Cycloaddition an ein Dienophil zu Amino-ethoxy-cyclohexadienen **14**.

c) Templatgesteuerte [4 + 1]-Cycloadditionen von Isocyaniden an 1-Aza-pentatrien-Komplexe **6** zu Bis(imino)cyclopenten- **16** bzw. 3-Imidazolin-Komplexen **17**.

Pyrrole aus Alkenylcarben-Komplexen und Cyclohexylisocyanid durch templatgesteuerte Verknüpfung eines C₃- mit einem C₁-Baustein

4a bildet mit einem Äquivalent Cyclohexylisocyanid (**5a**) in Petrolether den bei 0°C kurzzeitig haltbaren (laut DC), von uns jedoch nicht isolierten Ketenimin-Komplex **6a**. Bei 25°C isomerisiert dieser spontan zum gelben Dihydropyrroliden-Komplex **7a**, der sich durch Chromatographie oder Kristallisation isolieren läßt.



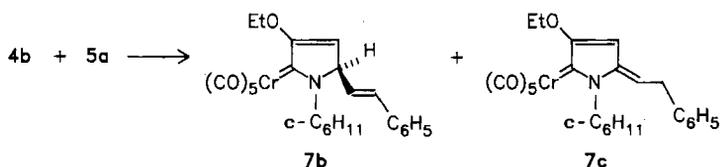
Der Carbenkomplex **7a** wurde anhand charakteristischer ¹³C-NMR-Signale bei 258.28 ppm (Cr=C(NR²))⁴, 224.57 und 218.12 (1:4, CrC≡O) sowie 161.60 und 108.12 (EtO-C=CH) identifiziert. Er zerfällt beim Erwärmen (C₆D₆, 100°C) unter 1,3-Wasserstoff-Wanderung glatt zum 3-Ethoxypyrrol **8a**, Cr(CO)₆ und einer geringen Menge unlöslicher Produkte.

3-Ethoxypyrrol **8a** kann auch ohne Isolierung von **7a** durch Umsetzung von **4a** mit einem Äquivalent **5a** (Toluol bei 25°C, dann 10 h 100°C, Ausbeute 56%) gewonnen werden. Es ist unter Luftausschluß beständig, bildet an Luft auf einem DC-Plättchen (Kieselgel) jedoch langsam ein himbeerrotes, sehr polares Produkt, das erst mit Aceton/Eisessig (als einheitlicher Fleck) wandert. Bei diesem handelt es sich wahrscheinlich um ein Diaza-fulvalen, das von uns jedoch nicht weiter charakterisiert wurde⁵.

Als Nebenprodukte der neuen Pyrrolsynthese erhält man gelegentlich den leuchtend roten, polaren (Amino,keto)carben-Komplex **9a** durch Addition von (Spuren) Wasser an das Zwischenprodukt **6a** sowie metallfreies 1-Aza-pentatrien **10a** durch Ligandenverdrängung mit überschüssigem **5a** (ein lokaler Überschuß von **5a** bei schlechter Durchmischung des Reaktionsansatzes kann bereits diese unerwünschte Nebenreaktion induzieren).

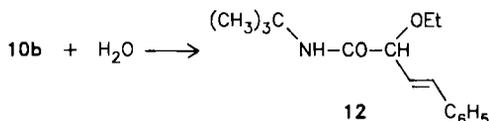
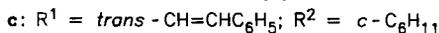
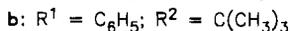
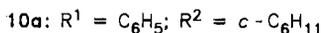
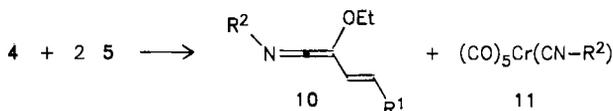


Der Pentadienyliden-Komplex **4b** liefert bei Umsetzung mit einem Äquivalent **5a** neben dem erwarteten Dihydropyrroliden-Komplex **7b** ein Isomeres **7c** (im Verhältnis ca. 4:1) durch metallinduzierte Wasserstoff-Wanderung, wenngleich mit schlechter Gesamtausbeute⁶.



1-Aza-1,2,4-pentatriene durch Addition von zwei Äquivalenten Cyclohexyl- bzw. *tert*-Butylisocyanid an 4

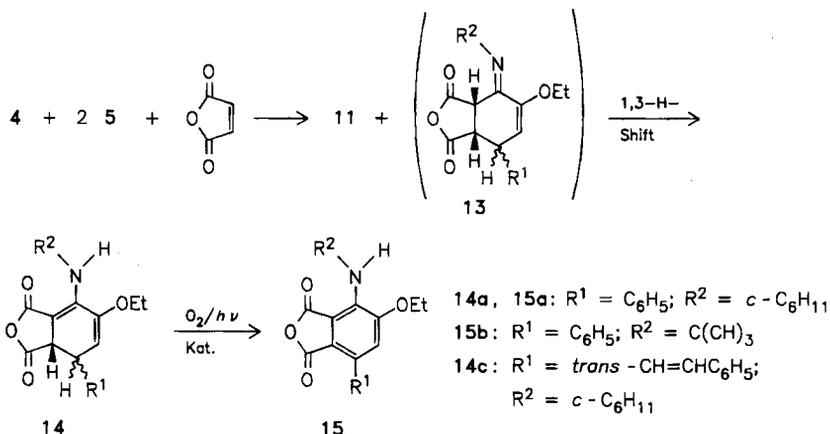
Setzt man **4a** bei 0°C mit zwei Äquivalenten Cyclohexylisocyanid (**5a**) um, so erhält man erwartungsgemäß nur wenig **7a**, hauptsächlich jedoch das 1-Aza-1,2,4-pentatrien **10a** und den Isocyanid-Komplex **11a**. Mit *tert*-Butyl- anstelle von Cyclohexylisocyanid wird die Cyclisierung zum Dihydropyrrolyliden-Komplex **7** vollständig unterdrückt und ausschließlich **10b** gebildet. **10c** läßt sich als Cycloaddukt mit Maleinsäureanhydrid abfangen (s. u.).



Das 1-Aza-pentatrien **10b** wurde anhand von ¹H-NMR-Spektren charakterisiert und durch Behandlung mit Salzsäure bzw. an Kieselgel zum (kristallinen) Säureamid **12** hydrolysiert.

Carbocyclische Sechsringe durch templatgesteuerte Drei-Komponenten-Kondensation eines C₃- 4 mit einem C₁- 5 und einem C₂-Baustein

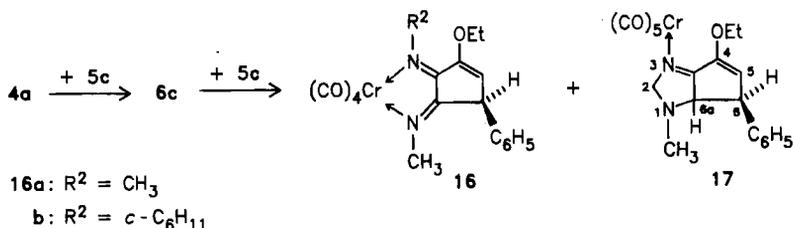
10 geht bereitwillig [4 + 2]-Cycloadditionen mit Dienophilen ein: Fügt man zur Reaktionsmischung aus **10** und **11** in Ether ein Äquivalent Maleinsäurean-



hydrid, so bilden sich schon bei 25°C die Addukte **13**, die unter Wasserstoff-Wanderung spontan zu Amino-ethoxy-cyclohexadienen **14** isomerisieren. Es ist bemerkenswert, daß hierbei in einem Eintopf-Verfahren ein carbocyclischer Sechsering aus einem C₃-, einem C₂- und einem C₁-Baustein aufgebaut wird. **14** kann kristallin isoliert werden. Es ist sehr oxidationsempfindlich und wird in festem Zustand langsam, in Lösung durch Luft (an Licht in Anwesenheit von **11**) rasch zum leuchtend gelben Biphenylderivat **15** oxidiert.

Bis(imino)cyclopenten- (**16**) und 3-Imidazolin-Komplexe (**17**) durch Addition von zwei Äquivalenten Methylisocyanid an **4**

Anders als bei den sterisch anspruchsvollen Isocyaniden (s. o.), wird bei der Umsetzung von **4a** mit zwei Äquivalenten Methylisocyanid (**5c**) das zweite Äquivalent an den intermediär gebildeten Ketenimin-Ligand addiert. Man isoliert dabei zwei Konkurrenzprodukte: den blauen Bis(imino)cyclopenten- **16a** und den gelben 3-Imidazolin-Komplex **17** im Verhältnis 2:1.

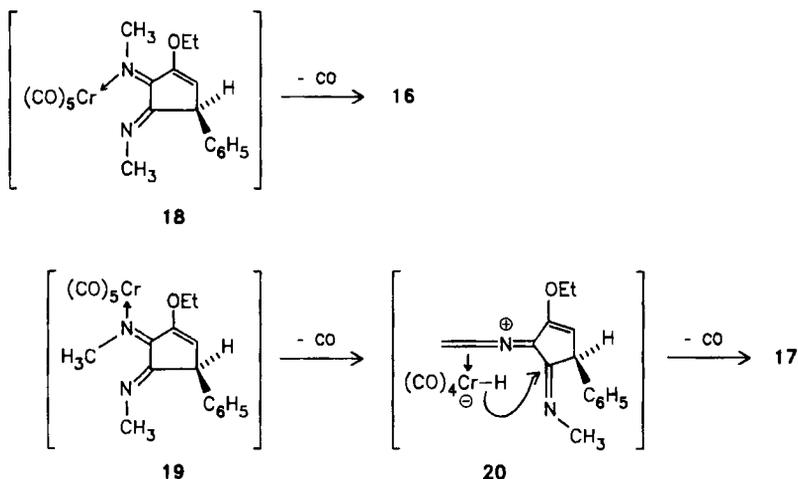


16a bildet sich nach bekanntem Schema⁷⁾ durch [4 + 1]-Cycloaddition von **5c** an den Ketenimin-Komplex **6c**. Entsprechend entsteht **16b**, mit sowohl einem *N*-Cyclohexyl- als auch einem *N*-Methylrest, bei Umsetzung von **4a** zuerst mit *einem* Äquivalent **5a** bei 0°C und anschließend mit einem weiteren Äquivalent **5c** bei 25°C.

Als Vorstufen von **16** und **17** kommen die isomeren (CO)₅Cr-Komplexe **18** und **19** in Betracht. Von **18** läßt sich ein Chelatkomplex **16** unmittelbar ableiten. Dies erfordert weder die Spaltung einer Cr–N- noch die Rotation um eine C=N-Bindung. Im Gegensatz dazu hat **19** eine für die Chelatisierung ungünstige Konfiguration und zerfällt wahrscheinlich aus diesem Grund bevorzugt unter oxidativer Addition einer α-CH-Bindung der NCH₃-Gruppe zum Hydrido-Komplex **20**, der den Wasserstoff auf die C=N-Bindung überträgt und anschließend zu **17** cyclisiert. Die Bruttoreaktion entspricht somit einer *anormalen* Insertion einer C=N- in die α-CH-Bindung einer NCH₃-Gruppe⁸⁾.

Der Strukturvorschlag für den 3-Imidazolin-Komplex **17** stützt sich zunächst nur auf spektroskopische Daten. Das ¹³C-NMR-Signal bei 185.67 ppm wird der C=N-Gruppe zugeordnet. Der Habitus der νC≡O-Banden im IR-Spektrum bei 2064, 1970, 1927 und 1905 cm⁻¹ sowie die gelbe Farbe der Verbindung deuten auf eine über das freie Elektronenpaar am Stickstoff gebundene Cr(CO)₅-Einheit hin. Im Injektorblock eines Gaschromatographen zerfällt **17** bei 250°C glatt zu

einem chromatographierbaren Produkt mit der Massenzahl $m/z = 242$ (GC/MS-Kopplung), das die Zusammensetzung des Liganden aufweist. Die Lage des ^1H -NMR-Signals der NCH_3 -Gruppe deutet auf ein tertiäres Amin. Mit Salzsäure in Ether bildet **17** ein blaßgelbes, in Ether unlösliches Salz (breite Imonium-Bande im IR-Spektrum bei 2250 cm^{-1}). Für eine NCH_2N -Gruppe spricht das ^{13}C -NMR-Signal bei 95.93 ppm , die geminale Kopplung der Protonen von 10.5 Hz und eine scharfe Bande bei 2790 cm^{-1} im IR-Spektrum. Überraschend stark (5.5 und 2.7 Hz) sind die Kopplungen dieser Protonen mit dem Brückenkopf-Methinproton.



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

Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. — ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Jeweils in CDCl_3 , Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Breitband- und Off-Resonance-Entkoppung bzw. INEPT-Messungen, Bruker WM 300. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 298 bzw. 457. — Massenspektren: Finnigan MAT 321. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. — Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 100. — Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254.

Pentacarbonyl(1-cyclohexyl-3-ethoxy-1,5-dihydro-5-phenyl-2H-pyrrol-2-yliden)chrom(0) (**7a**) und *Pentacarbonyl[1-(cyclohexylamino)-2-oxo-4-phenyl-3-butenyliden]chrom(0)* (**9a**): Zu einer Lösung von 352 mg (1.00 mmol) **4a**⁹⁾ in 1 ml Ether tropft man unter Argon bei 0°C unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 131 mg (1.20 mmol) Cyclohexylisocyanid (**5a**) in 3 ml Ether. Anhand von DC-Tests wird anschließend sichergestellt, daß der Ausgangskomplex vollständig reagiert hat. Nach 3 d bei 25°C wird eingedampft, in wenig Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule $20 \times 2\text{ cm}$, Dichlormethan/Petrolether $1:4$). **7a** befindet sich in der gelben Hauptfraktion; $180\text{--}200\text{ mg}$ ($39\text{--}43\%$), gelbe

Kristalle, Schmp. 128 °C (aus Toluol/Petrolether). Mit Dichlormethan läßt sich nach **7a** eine geringe Menge rotes **9a**, Schmp. 126 °C (aus Toluol/Petrolether), isolieren.

7a: ¹H-NMR: δ = 7.34 (3H, s br, H_m und H_p, C₆H₅), 7.00 (2H, bei 25 °C sehr breites Signal der diastereotopen H_o, C₆H₅), 5.44 und 5.40 (je 1H, AB-System, J = 2 Hz, 4,5-H), 4.95 (1H, „t“, NCH Cyclohexyl), 3.95 (2H, q von AB-System, diastereotope OCH₂), 2.1–0.6 (10H, m, CH₂ Cyclohexyl), 1.49 (3H, t, CH₃). – ¹³C-NMR: δ = 258.28 (s, Cr=C(NCy)), 224.57 (s, trans-CrCO), 218.12 (s, 4C, cis-CrCO), 161.60 (s, =C–OEt), 134.48 (s, C_i, C₆H₅), 128.94 (d, 3C, C_m und C_p, C₆H₅), 128 (breites Signal bei 25 °C, C_o, C₆H₅), 108.12 (d, CH=C–OEt), 76.04 (d, NCH Cyclohexyl), 66.73 (d, CH–C₆H₅), 66.01 (t, OCH₂); 34.41, 32.57, 25.85, 25.74, 24.99 (je t, CH₂ Cyclohexyl), 13.95 (q, CH₃). – IR (KBr): νC=C 1615 cm⁻¹; IR (Hexan): νC≡O 2053(30), 1967(30), 1929(100), 1918(100). – MS (70 eV): m/z = 461 (M[⊕], 8%), 433(3), 405(1), 377(0.5), 349(16), 321(100, M – 5 CO), 269(50, 321 – Cr), 187(26, 269 – C₆H₁₀), 159(24), 128(22).

C₂₃H₂₃CrNO₆ (461.5) Ber. C 59.87 H 5.02 N 3.04 Gef. C 59.81 H 5.03 N 2.89

9a: ¹H-NMR: δ = 9.49 (1H, s breit, NH), 7.43 und 6.62 (je 1H, AX-System, J = 16.1 Hz, trans-CH=CH), 7.36 (5H, m, C₆H₅), 4.28 (1H, m, NCH Cyclohexyl), 2.16–1.23 (10H, CH₂ Cyclohexyl). – IR (KBr): νNH 3200, 3070 cm⁻¹, νC=O 1640, 1570 (δNH oder νC=C); IR (Hexan): νC≡O 2056(40), 1935(100). – MS (70 eV): m/z = 433 (M[⊕], 0.8%), 377(0.6), 349(4), 293(30, M – 5 CO), 161(30, 293 – OCCH=CHC₆H₅), 80(60, 161 – C₆H₁₀), 52(100, Cr).

C₂₁H₁₉CrNO₆ (433.4) Ber. C 58.20 H 4.42 N 3.23 Gef. C 58.26 H 4.57 N 3.09

Pentacarbonyl[1-cyclohexyl-3-ethoxy-1,5-dihydro-5-(trans-styryl)-2H-pyrrol-2-yliden]chrom(0) (**7b**) und Pentacarbonyl[1-cyclohexyl-3-ethoxy-1,5-dihydro-5-(trans-2-phenylethyliden)-2H-pyrrol-2-yliden]chrom(0) (**7c**): Zu 378 mg (1.00 mmol) **4b** in 1 ml Ether tropft man unter Rühren bei 25 °C 163 mg (1.50 mmol) Cyclohexylisocyanid (**5a**) in 1 ml Ether. Nach 3 d bei 25 °C wird eingedampft, in wenig Toluol aufgenommen und chromatographiert (Kieselgel, Säule 20 × 2 cm, Dichlormethan/Petrolether 4:1). Nach einer geringen Menge Ausgangskomplex erhält man eine rote Fraktion mit **7b** und **7c** (4:1, 20 mg, 4%), und anschließend eine im UV-Licht fluoreszierende, farblose Verbindung, die nicht näher charakterisiert worden ist. **7a** und **7b** wurden nicht getrennt, jedoch anhand ihrer ¹H-NMR-Spektren eindeutig identifiziert.

7b: ¹H-NMR: δ = 7.30 (5H, m, C₆H₅), 6.70 (1H, d, J = 15.9 Hz, trans-C=CH–Ph), 5.65 (1H, dd, J = 15.9 und 9.5 Hz, CH=C–Ph), 5.28 (1H, d, J = 1.8 Hz, CH=C–OEt), 5.07 (1H, dd, J = 9.5 und 1.8 Hz, 4-H), 4.95 (1H, „t“, NCH Cyclohexyl), 4.02 (2H, diastereotope OCH₂), 1.60 (3H, t, CH₃), 2.1–1.5 (10H, m, CH₂ Cyclohexyl).

7c: ¹H-NMR: δ = 7.3 (5H, m, C₆H₅), 6.21 (1H, t, J = 8.4 Hz, =CH–CH₂C₆H₅), 5.83 (1H, s, EtO–C=CH), 4.95 (1H, m, NCH Cyclohexyl), 4.02 (2H, q, OCH₂), 3.70 (2H, d, J = 8.4 Hz, CH₂Ph), 1.60 (3H, t, CH₃), 2.2–1.3 (10H, m, CH₂ Cyclohexyl).

1-Cyclohexyl-4-ethoxy-2-phenylpyrrol (**8a**)

a) Durch Thermolyse von **7a**: 115 mg (0.25 mmol) **7a** in 1.5 ml C₆D₆ werden in einer Ampulle 15 h auf 100 °C erwärmt. Bei 25 °C kristallisiert (farbloses) Cr(CO)₆. Das ¹H-NMR-Spektrum der Lösung zeigt ausschließlich Signale von **8a**.

b) Im „Eintopfverfahren“: Zu 352 mg (1.00 mmol) **4a** in 1 ml Toluol tropft man in einem verschraubbaren Gefäß bei 25 °C unter lebhaftem Rühren und unter Luftausschluß 131 mg (1.20 mmol) **5a** in 1 ml Toluol und erwärmt anschließend 10 h auf 100 °C. Die Lösung färbt sich dabei dunkel, und es sublimiert etwas Cr(CO)₆ an den oberen Gefäßrand. Ein DC der Lösung (Kieselgel, Dichlormethan/Petrolether 1:4) zeigt, daß neben Cr(CO)₆ auch etwas

11a (Vergleich mit authentischem Material) durch Verdrängung von **10a** vom Metall entstanden ist. **8a** wandert mit Dichlormethan als farbloser, sich an Luft langsam himbeerrot färbender Fleck. Unter Luftausschluß läßt sich **8a** chromatographisch abtrennen (Säule 1 × 10 cm, Kieselgel, Dichlormethan). Farbloses Öl, das sich an der Luft blau färbt, Ausb. 150 mg (56%). — ¹H-NMR: δ = 7.36 (3H, m), 7.29 (2H, m), 6.42 (1H, s, durch Kopplung mit ¹⁴N leicht verbreitert, 5-H), 5.83 (1H, s, 3-H), 3.92 (1H, m, CHN Cyclohexyl), 3.96 (2H, q, OCH₂), 1.8–0.9 (10H, „m“, CH₂ Cyclohexyl), 1.39 (3H, t, C–CH₃). — MS: *m/z* = 269 (100%, M⁺), 240(20, M – Et), 214(12), 187(80, M – C₆H₁₀), 159(84, 187 – H₂C=CH₂), 159(78, 187 – Et und/oder CHO), 130(12), 103(20).

N-tert-Butyl-2-ethoxy-4-phenyl-3-butenamid (**12**): Zu 352 mg (1.00 mmol) **4a** in 2 ml THF tropft man unter lebhaftem Rühren 166 mg (2.00 mmol) **5b** in 1 ml THF. Man fügt anschließend 3 Tropfen 2 N HCl zu, dampft nach 10 min ein, nimmt in wenig Toluol auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm). Nach einem Vorlauf von ca. 200 mg **11b** (*R_f* = 0.9 mit Petrolether/Dichlormethan 4:1, identifiziert durch DC-Vergleich mit authentischem Material) wird **12** eluiert (Petrolether/Dichlormethan 1:1), 240 mg (92%), farbloses Öl, das aus Petrolether (–78°C) im Laufe mehrerer Tage kristallisiert. Schmp. 52°C. — ¹H-NMR: δ = 7.40 (2H, „d“, H_o C₆H₅), 7.29 (2H, „t“, H_m C₆H₅), 7.23 (1H, „t“, H_p C₆H₅), 6.69 (1H, dd, *J* = 16.1 und 1.3 Hz, 4-H), 6.50 (1H, s, br, NH), 6.19 (1H, dd, *J* = 16.1 und 6.2 Hz, 3-H), 4.25 (1H, dd, *J* = 6.2 und 1.3 Hz, 2-H), 3.65 und 3.53 (je 1H, je m, diastereotope OCH₂), 1.36 (9H, s, C(CH₃)₃), 1.27 (3H, t, CH₃ der Et-Gruppe). — IR (KBr): νNH 3420 cm⁻¹, νC=O 1675, δNH 1510. — MS (70 eV): *m/z* = 261 (M⁺, 10%), 232(8, M – Et), 176(10, 232 – C₄H₈), 162(48), 161(100, M – C₄H₉NHCO), 133(76, 161 – C₂H₂), 131(30), 115(40), 105(25, 133 – CO).

C₁₆H₂₃NO₂ (261.4) Ber. C 73.53 H 8.87 N 5.36 Gef. C 73.51 H 8.86 N 5.12

3-(Cyclohexylamino)-4-ethoxy-1,6-dihydro-6-phenylphthalsäureanhydrid (**14a**): Zu 352 mg (1.00 mmol) **4a** in 2 ml trockenem Ether tropft man unter sorgfältigem Luftausschluß und unter lebhaftem Rühren in einem verschraubbaren Glasgefäß bei 0°C 218 mg (2.00 mmol) **5a** in 2 ml Ether. Man versetzt anschließend mit 98 mg (1.00 mmol) Maleinsäureanhydrid in 1 ml Ether, verschraubt und rührt 24 h bei 25°C. Dabei fallen 120 mg **14a** aus, die abzentrifugiert und nach zweimaligem Waschen mit je 1 ml Ether laut ¹H-NMR-Spektrum rein sind. Die Mutterlauge enthält weiteres **14a** (DC-Test, Dichlormethan/Petrolether 1:4, *R_f* = 0.25, farbloser Fleck, der sich bei Behandlung mit I₂-Dämpfen unter Bildung von **15a** rasch gelb färbt) und wird daher eingedampft, der gelbbraune, ölige Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und chromatographiert (Kieselgel, Säule 20 × 2 cm). Mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) eluiert man zunächst ca. 180 mg farbloses **11a**, anschließend mit Petrolether/Dichlormethan (1:4) ca. 15 mg farblose Zwischenfraktionen, die verworfen werden und schließlich mit Ether/Dichlormethan (1:1) eine Fraktion mit ca. 50 mg **14a**. Gesamtausb. 170 mg (46%), Schmp. 120°C (aus Ether/Petrolether 1:1 bei 250°C). — ¹H-NMR: δ = 7.23 und 7.15 (3H und 2H, je m, C₆H₅), 6.20 (1H, s breit, NH), 5.42 (1H, d, ³*J* = 6.8 Hz, HC=COEt, 5-H), 4.60 (1H, „s“ durch dynamische Effekte verbreitert, NCH Cyclohexyl), 4.21 (1H, d, ³*J* = 7.4 Hz, 1-H), 4.01 (1H, dd, ³*J* = 7.4 und 6.8 Hz, 6-H), 3.68 (2H, q, OCH₂), 1.9–1.1 (10H, m, CH₂ Cyclohexyl), 1.42 (3H, t, CH₃). — ¹³C-NMR (mit Ausnahme von C₆H₅ und OC₂H₅ sind alle Signale infolge multipler prototroper Umlagerungen bei 25°C verbreitert): δ = 171.78 und 160.84 (je s, CO), 148.56 und 146.57 (je s, C-4, -3), 134.94 (s, C_i C₆H₅), 128.67, 128.31 und 127.1 (je d, 2:2:1, C₆H₅), 107.19 (d, CH=C–OEt, C-5), 64.35 (t, OCH₂), 54.01 (d, NCH Cyclohexyl), 47.81 und 38.57 (je d, C-1, -6), 34.10 und 32.74 (je t, C-2, -6 Cyclohexyl), 25.25 und 24.04 (je t, C-3, -5 Cyclohexyl), 24.26 (t, C-4 Cyclohexyl), 14.18 (q, CH₃). — IR (KBr): νNH 3440 cm⁻¹ br, 3300 scharf, νC=O 1795 und 1730. —

MS (70 eV): $m/z = 368$ ($M + 1$, 40%), 367 (M^{\oplus} , 84), 365 ($M - 2$, 40), 338 (40), 294 (36), 262 (32), 256 (40), 57 (100).

$C_{22}H_{25}NO_4$ (367.5) Ber. C 71.91 H 6.86 N 3.81 Gef. C 71.63 H 6.82 N 3.73

3-(Cyclohexylamino)-4-ethoxy-6-phenylphthalsäureanhydrid (15a): Eine Lösung von **14a** in Dichlormethan wird in einem offenem Gefäß an Sonnenlicht so lange gerührt, bis ein DC-Test (Dichlormethan/Petrolether 4:1) die vollständige Umwandlung von (farblosem) **14a** in gelbes, in Lösung grüngelb fluoreszierendes **15a** anzeigt. Schmp. 176°C (aus Dichlormethan/Ether). — 1H -NMR: $\delta = 7.49$ (2H, „d“, H_o C_6H_5), 7.40 (2H, „t“, H_m C_6H_5), 7.43 (1H, „d“, H_p C_6H_5), 6.90 (1H, s, 5-H), ca. 5.8 (1H, s sehr breit, NH), 4.22 (1H, m, NCH Cyclohexyl), 4.15 (2H, q, OCH_2), 2.04 (2H, m), 1.79 (2H, m), 1.62 (1H, m), 1.51 (3H, t, CH_3), 1.4–1.1 (5H, m). — ^{13}C -NMR: $\delta = 164.79$ und 162.15 (je $C=O$), 152.84 ($=C-OEt$), 138.80 (C_i C_6H_5), 136.04 ($C-NHC_6H_{11}$), 132.59 ($C-C_6H_5$), 128.96 (2 C , C_6H_5), 128.18 (2 C C_6H_5), 128.33 (C_p C_6H_5), 118.41 (C-5), 117.83 (C-2), 111.03 (C-1), 65.26 (OCH_2), 53.61 (NCH Cyclohexyl), 34.65 (2 C , CH_2), 25.50 (1 C , CH_2), 24.59 (2 C , CH_2), 14.55 (CH_3). — IR (KBr): ν_{NH} 3450 cm^{-1} breit und 3360 scharf, $\nu_{C=O}$ 1820 und 1740. — MS (70 eV): $m/z = 365$ (M^{\oplus} , 100%), 337(44), 322(58), 294(60), 276(32), 250(46), 248(42).

$C_{22}H_{23}NO_4$ (365.5) Ber. C 72.39 H 6.35 N 3.84 Gef. C 72.15 H 6.35 N 3.89

3-(tert-Butylamino)-4-ethoxy-6-phenylphthalsäureanhydrid (15b): In einem verschraubbaren Glasgefäß (5 ml) tropft man bei 25°C zu 352 mg (1.00 mmol) **4a** in 2 ml Toluol unter lebhaftem Rühren 166 mg (2.00 mmol) **5b** in 1 ml Toluol. Anschließend fügt man 98 mg (1.00 mmol) Maleinsäureanhydrid zu und erwärmt 4 h auf 80°C. Man leitet bei 25°C an Sonnenlicht einen leichten Luftstrom durch die Lösung und isoliert das an Tageslicht grüngelb fluoreszierende **15b** durch Chromatographie an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm, $R_f = 0.5$, Petrolether/Dichlormethan 4:1) nach einem Vorlauf mit ca. 200 mg **11b** ($R_f = 0.9$) und einer geringen Menge einer gelben, nicht näher charakterisierten Verbindung ($R_f = 0.7$). Ausb. ca. 200 mg (54%) **15b**, gelbe Kristalle Schmp. 202°C (aus Dichlormethan/Ether). — 1H -NMR: $\delta = 7.53$ (2H, „d“, H_o C_6H_5), 7.43 (3H, m, H_{m+p} C_6H_5), 7.00 (1H, s, 5-H), ca. 6.0 (1H, s sehr breit, NH), 4.22 (2H, q, OCH_2), 1.57 (3H, t, CH_3 von Ethyl), 1.48 (9H, s, $C(CH_3)_3$). — IR (KBr): ν_{NH} 3440 breit und 3360 cm^{-1} scharf, $\nu_{C=O}$ 1820 und 1730. — MS (70 eV): $m/z = 339$ (M^{\oplus} , 20%), 324 (34, $M - CH_3$), 283(100, $M - C_4H_8$), 255(54, 283 – C_4H_8 oder CO), 211(30, 255 – CO_2), 183(50, 211 – CO), 182(40, 211 – CHO), 154(28), 139(20).

$C_{20}H_{21}NO_4$ (339.4) Ber. C 70.78 H 6.24 N 4.13 Gef. C 70.65 H 6.33 N 4.05

3-(Cyclohexylamino)-4-ethoxy-1,6-dihydro-6-(trans-styryl)phthalsäureanhydrid (14c): Zu 378 mg (1.00 mmol) **4b** in 2 ml trockenem Ether tropft man unter lebhaftem Rühren in einem verschraubbaren Glasgefäß bei 0°C zunächst 218 mg (2.00 mmol) **5a** in 1 ml Ether, versetzt anschließend mit 98 mg (1.00 mmol) Maleinsäureanhydrid, verschraubt und rührt 24 h bei 25°C (DC-Tests: Dichlormethan/Petrolether 1:4, $R_f = 0.25$, farbloser Fleck, der sich bei Behandlung mit I_2 -Dämpfen unter Bildung von **15c** rasch gelb färbt). Man dampft ein, nimmt den gelbbraunen öligen Rückstand in wenig Toluol auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm). Mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) eluiert man zunächst ca. 180 mg farbloses **11a**, anschließend mit Petrolether/Dichlormethan (1:4) ca. 20 mg einer gelblichen Zwischenfraktion und schließlich mit Ether/Dichlormethan (1:1) **14c**, das aus Ether/Petrolether (1:1) bei 25°C umkristallisiert wird. Ausb. 90 mg (23%, nicht optimiert), Schmp. 130°C. — 1H -NMR: $\delta = 7.20$ (5H, m, C_6H_5), 6.44 (1H, d, $^3J = 15.9$ Hz, $C=CHPh$), 6.10 (1H, s breit, NH), 5.89 (1H, dd, $^3J = 15.9$ und 8.1 Hz, $CH=CPh$), 5.30 (1H, d, $^3J = 6.8$ Hz, $CH=C-OEt$, 5-H), 4.60 (1H, s breit, NCH Cyclohexyl), 3.99 (1H, d, $^3J = 6.6$ Hz,

1-H), 3.85 (2H, q, OCH₂), 3.49 (1H, ddd, ³J = 8.1, 6.8 und 6.6 Hz, 6-H). — IR (KBr): νNH 3300 cm⁻¹, νC=O 1795 und 1730. — MS (70 eV): m/z = 393 (M⁺, 40%), 391 (M - 2, 25), 364(20), 344(22), 55(100).

C₂₄H₂₇NO₄ (393.5) Ber. C 73.26 H 6.92 N 3.56 Gef. C 73.20 H 6.98 N 3.24

Tetracarbonyl(3-ethoxy-N,N'-dimethyl-5-phenyl-3-cyclopenten-1,2-diimin)chrom(0) (**16a**) und *Pentacarbonyl(4-ethoxy-1,2,6,6a-tetrahydro-1-methyl-6-phenylcyclopentaf[*d*]imidazol-N³)chrom(0)* (**17**): Zu 352 mg (1.00 mmol) **4a** in 2 ml Petrolether gibt man bei 0°C tropfenweise eine Lösung von 82 mg (2.00 mmol) Methylisocyanid (**5c**) in 3 ml Petrolether. Nach 1 h wird das Lösungsmittel entfernt (15 Torr, 25°C), in wenig Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm, Petrolether/Dichlormethan 4:1). Nach wenig gelbem Vorlauf lassen sich eine tiefblaue Zone mit **16a** (100 mg, 25%), dann eine zitronengelbe Fraktion mit **17** (50–70 mg, 12–17%) eluieren.

16a: ¹H-NMR: δ = 7.31 (3H, m, H_m und H_p, C₆H₅), 7.01 (2H, „dd“, H_o, C₆H₅), 5.75 (1H, d, J = 2.5 Hz, EtO-C=CH), 4.28 (1H, d, J = 2.5 Hz, CHPh), 4.12 (3H, s, 2-NCH₃), 3.68 (2H, q, OCH₂), 3.45 (3H, s, 1-NCH₃), 1.40 (3H, t, C-CH₃). — ¹³C-NMR: δ = 229.87 und 229.50 (je s, äquatoriale CrC≡O), 212 (s, 2C, axiale CrC≡O), 173.28 und 163.40 (je s, C=N), 154.03 (s, =C-OEt), 137.11 (s, C_i, C₆H₅), 129.08 und 127.15 (d, je 2 C, C_o und C_m, C₆H₅), 127.47 (d, C_p, C₆H₅), 118.95 (d, EtO-C=CH), 65.27 (t, OCH₂), 45.12 und 45.77 (je q, NCH₃), 44.84 (d, CHC₆H₅), 13.96 (q, C-CH₃). — IR (KBr): νC=C 1650, 1600, 1585 cm⁻¹; IR (Hexan): νC≡O 2005(40), 1906(100), 1861(60). — MS (70 eV): m/z = 406 (M⁺, 10%), 378(3), 350(4), 322(22), 294(100, M - 4 CO), 265(18, 294 - Et).

C₁₉H₁₈CrN₂O₅ (406.4) Ber. C 56.16 H 4.46 N 6.89

Aus verschiedenen Lösungsmitteln erhält man bei -78°C jeweils blauschwarze, glänzende Kristalle, in denen Lösungsmittel eingeschlossen ist. Die Bildung von Clathraten erscheint bei diesem sperrigen, unsymmetrisch gebauten Molekül plausibel:

Aus Dichlormethan, Clathrat mit 1/3 CH₂Cl₂, Schmp. 93°C:

Ber. C 53.42 H 4.33 N 6.44 Gef. C 53.39 H 4.26 N 6.52

Aus Toluol, Clathrat mit 1/4 C₇H₈, Schmp. 112°C:

Ber. C 58.04 H 4.69 N 6.52 Gef. C 58.19 H 4.85 N 6.62

Aus Ether/Petrolether (4:1), Clathrat mit 1/4 C₄H₁₀O, Schmp. 96°C:

Ber. C 57.08 H 4.91 N 6.66 Gef. C 57.00 H 4.75 N 6.73

17: gelbe Kristalle, Schmp. 144°C (aus Petrolether bei -15°C). — ¹H-NMR: δ = 7.33 (3H, m, H_m und H_p, C₆H₅), 7.21 (2H, „d“, H_o, C₆H₅), 5.76 (1H, d, J_{5,6} = 2.0 Hz, 5-H), 4.79 und 4.29 (je 1H, AX-System mit J = 10.5 Hz und Aufspaltung jeder Linie in d mit ¹J = 5.5 bzw. 2.7, NCH₂N), 3.99 (2H, diastereotope OCH₂), 3.69 (1H, dd, ³J = 2.0 und 3.0, 6-H), 3.40 (1H, ddd, ⁴J = 5.5 und 2.7, ³J = 3.0, 6a-H), 2.26 (3H, s, NCH₃), 1.53 (3H, t, C-CH₃). — ¹³C-NMR: δ = 221.13 (s, trans-CrC≡O), 214.61 (s, 4C, cis-CrC≡O), 185.67 (s, C=N(R)→Cr), 150.19 (s, =C-OEt), 141.35 (s, C_i, C₆H₅), 128.88 und 127.14 (d, je 2 C, C_o und C_m, C₆H₅), 127.46 (d, C_p, C₆H₅), 124.93 (d, C-5), 95.93 (t, C-2), 83.04 (d, C-6a), 66.14 (t, OCH₂), 49.74 (d, C-6), 37.68 (q, NCH₂), 13.96 (q, C-CH₃). — IR (KBr): νCH(NCH₂N) 2790, νC=C 1640 1590 cm⁻¹; IR (Hexan): νC=O 2064(20), 1970(20), 1927(100), 1905(90). — MS (70 eV): m/z = 434 (M⁺, 6%), 406(1), 378(1), 350(4), 322(14), 294(30, M - 5 CO), 242(14, 294 - Cr), 241(24, 294 - HCr, da das für Cr typische Isotopenmuster fehlt!), 213(38, 241 - C₂H₄), 137(14, 241 - C₆H₅CH=CH₂), 109(100, 137 - C₂H₄ oder CO).

C₂₀H₁₈CrN₂O₆ (434.4) Ber. C 55.30 H 4.18 N 6.45 Gef. C 55.16 H 4.26 N 6.23

Tetracarbonyl(N²-cyclohexyl-3-ethoxy,N¹-methyl-3-cyclopenten-1,2-diimin)chrom(0) (**16b**): Zu 352 mg (1.00 mmol) **4a** in 2 ml Petrolether gibt man bei 0°C unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 109 mg (1.00 mmol) Cyclohexylisocyanid (**5a**) in 1 ml Petrolether. Nachdem anhand von DC-Tests sichergestellt ist, daß **4a** vollständig reagiert hat, fügt man tropfenweise eine Lösung von 41 mg (1.00 mmol) Methylisocyanid (**5c**) in 1 ml Petrolether zu. Nach 3 h wird wie oben aufgearbeitet. Blaue Kristalle, die lediglich anhand eines ¹H-NMR-Spektrums charakterisiert wurden. — ¹H-NMR: δ = 7.30 (3H, m, H_m und H_p, C₆H₅), 7.03 (2H, „d“, H_o, C₆H₅), 5.77 (1H, d, J = 2.5 Hz, EtO—C=CH), 5.05 (1H, m, CHN Cyclohexyl), 4.30 (1H, d, J = 2.5 Hz, CHPh), 3.88 (1H, q, OCH₂), 4.50 (3H, s, NCH₃), 2.2–0.8 (10H, m, Cyclohexyl), 1.38 (3H, t, C—CH₃).

CAS-Registry-Nummern

4a: 104267-43-8 / **4b**: 104241-64-7 / **5a**: 931-53-3 / **5b**: 7188-38-7 / **5c**: 593-75-9 / **7a**: 104599-42-0 / **7b**: 104599-44-2 / **7c**: 104619-16-1 / **8a**: 104599-50-0 / **9a**: 104599-43-1 / **11a**: 19706-05-9 / **11b**: 37017-55-3 / **12**: 104599-51-1 / **14a**: 104599-52-2 / **14c**: 104599-55-5 / **15a**: 104599-53-3 / **15b**: 104599-54-4 / **15c**: 104599-56-6 / **16a**: 104599-45-3 / **16a** · $\frac{1}{3}$ CH₂Cl₂: 104599-47-5 / **16a** · $\frac{1}{4}$ C₇H₈: 104619-17-2 / **16a** · $\frac{1}{4}$ C₄H₁₀O: 104599-48-6 / **16b**: 104599-49-7 / **17**: 104599-46-4

- ¹⁾ 16. Mitteilung; R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Chem. Ber. **119**, 3141 (1986).
- ²⁾ E. Differding und L. Ghosez, Tetrahedron Lett. **26**, 1647 (1985); E. Sonveaux und L. Ghosez, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5414 (1973); N. Ohta und T. Saegusa, Synth. Commun. **10**, 233 (1980); L. Capuano und A. Willmes, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 80; G. Ege und K. Gilbert, Angew. Chem. **91**, 62 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 67 (1979).
- ³⁾ R. Aumann und E. Kuckert, Veröffentl. in Vorbereitung.
- ⁴⁾ E. O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F. R. Kreisel und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 3467 (1977); C. G. Kreiter und E. O. Fischer, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, S. 151–168, Butterworths, London 1971.
- ⁵⁾ Farbige Oxidationsprodukte aus β-Ethoxyppyrrrol-Derivaten mit einer Diazofulvalen-Struktur werden beschrieben von H. Bauer, Chem. Ber. **101**, 1286 (1968); R. Kuhn und G. Osswald, ebenda **89**, 1423 (1956).
- ⁶⁾ Die Cyclisierung zu einem Cyclohexadien-imin (vgl. H. H. Eckhardt und H. Perst, Angew. Chem. **90**, 497 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 465 (1978)) würde eine vorherige *trans/cis*-Umlagerung der mittleren C=C-Bindung erfordern.
- ⁷⁾ R. Aumann und H. Heinen, Chem. Ber. **118**, 4186 (1985).
- ⁸⁾ Wir fanden kürzlich eine ähnliche Reaktion, bei der anstelle einer C=N- eine C=C-Bindung in die α-CH-Bindung der NCH₃-Gruppe eingeschoben wurde.
- ⁹⁾ C. P. Casey und W. R. Brunsvold, J. Organomet. Chem. **102**, 175 (1975). Ein besonders einfaches Darstellungsverfahren wird beschrieben von R. Aumann und H. Heinen, Veröffentlichung in Vorbereitung.

[164/86]