

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 27<sup>1)</sup>

## 2-Azetidinylliden-Komplexe durch Drei-Komponenten-Reaktion von 1-Alkinen mit Carbenkomplexen und Isocyaniden

Rudolf Aumann\* und Eberhard Kuckert

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

Eingegangen am 22. Mai 1987

Durch Drei-Komponenten-Reaktionen von 1-Alkinen **4** ( $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}$ ,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) mit  $(\text{CO})_5\text{W} = \text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_5$  (**1**) und  $c\text{-C}_6\text{H}_{11}-\text{NC}$  (**2**) erhält man 4-Alkylliden-2-azetidinylliden-Komplexe **5** und **6** bzw. Alkenyl(amino)carben-Komplexe **7**. Die Reaktion verläuft über einen Keteniminkomplex **3**, der sich aus **1** und **2** rasch bildet. Überlegungen zum Reaktionsablauf werden diskutiert.

Keteniminkomplexe von Cr, Mo, W<sup>2)</sup>, Fe<sup>1)</sup> und anderen Metallen sind durch Addition von Isocyaniden an Carbenkomplexe leicht zugänglich. Sie eignen sich als Bausteine<sup>3)</sup> für Synthesen von N-Heterocyclen und können dazu häufig in situ in Drei-Komponenten-Reaktionen umgesetzt werden. Auf diesem Weg haben wir Vierring-, Fünfring- und Sechsring-N-Heterocyclen hergestellt (Indole<sup>2)</sup>, Hydantoin<sup>4)</sup>, Pyrrole<sup>5)</sup>,  $\delta$ -Carbolin<sup>6)</sup>, 3-Imidazolin<sup>7)</sup>, 2-Azetidinylliden-Komplexe und  $\beta$ -Lactame<sup>1,2,8)</sup>.

Bisher beschrieben wir zwei Grundmuster zum Aufbau von Vierring-N-Heterocyclen über Keteniminkomplexe:

a) Metallinduzierte Cycloadditionen elektronenarmer Arylisocyanide mit Carbenkomplexen von Chrom, die unmittelbar zu metallfreien  $\beta$ -Lactamen führen<sup>2)</sup>.

b) Metallinduzierte Cycloadditionen von Alkyl-, Aryl- oder Alkenylisocyaniden mit Carbenkomplexen von Wolfram<sup>8)</sup> bzw. Eisen<sup>1)</sup>, bei denen 2-Azetidinylliden-Komplexe entstehen, die oxidativ in  $\beta$ -Lactame umgewandelt werden.

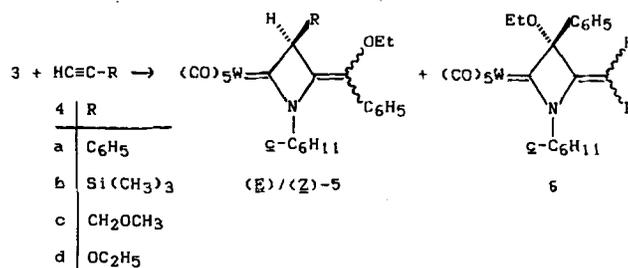
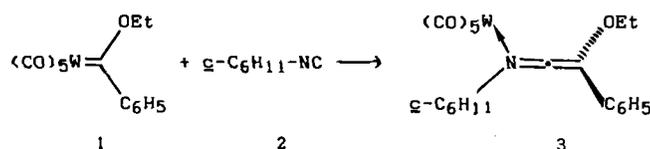
Wir fanden, daß 2-Azetidinylliden-Komplexe **5** und **6** auch durch Drei-Komponenten-Reaktionen von 1-Alkinen **4** mit dem Carbenkomplex **1** und dem Isocyanid **2** bzw. durch Addition von **4** an den Keteniminkomplex **3** zugänglich sind.

<sup>13</sup>C-NMR-, IR- und Massen-Spektren von **5** und **6** weisen auf  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Aminocarben-Komplexe hin. Die <sup>13</sup>C-NMR-Signale der Carbenkohlenstoffe werden durch Konjugation mit der  $\text{C}=\text{C}-\text{OEt}$ -Gruppe erwartungsgemäß stark nach hohem Feld verschoben [(*Z*)-**5a**:  $\delta(\text{W}=\text{C}) = 263.09$ ; vgl. 4-Imino-2-azetidinylliden- $\text{W}(\text{CO})_5$ :  $285.75^8)$ , **6d**:  $\delta(\text{W}=\text{C}) = 278.31$ ]. Für **6d** charakteristisch ist der Betrag der Protonenkopplung  $^2J(=\text{CH}_2) = 4.1$  Hz. Eine Dihydropyrrol-2-yliden-Struktur **A** als Alternative zur 2-Azetidinylliden-Struktur **5/6** kann aufgrund der <sup>13</sup>C-NMR-Daten leicht ausgeschlossen werden.

### Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 27<sup>1)</sup>. – 2-Azetidinyllidene Complexes by a Three-Component Reaction of 1-Alkynes with Carbene Complexes and Isocyanides

A three-component reaction of 1-alkynes **4** ( $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}$ ,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) with  $(\text{CO})_5\text{W} = \text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_5$  (**1**) and  $c\text{-C}_6\text{H}_{11}-\text{NC}$  (**2**) leads to the formation of 4-alkylidene-2-azetidinyllidene complexes **5**, **6** and alkenyl(amino)carbene complexes **7**, respectively. The reaction proceeds via a ketene imine complex **3**, which is formed rapidly from **1** and **2**.

Die 2-Azetidinylliden-Komplexe **5** entstehen als (*E*)/(*Z*)-Gemische. Die Konfiguration wurde anhand der Lage der <sup>1</sup>H-NMR-Signale der N-CH-Gruppen zugeordnet, unter der Annahme, daß dieses Signal im (*E*)-Isomer durch den Anisotropie-Effekt der Phenylgruppe nach tieferem Feld verschoben wird als im (*Z*)-Isomer. **6** wurde bisher lediglich bei Einsatz von (Trimethylsilyl)acetylen (**4b**) beobachtet.



	R	( <i>E</i> ):( <i>Z</i> )	Ausb. (%)
5a	$\text{C}_6\text{H}_5$	1:12	28
5b	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	*	
5c	$\text{CH}_2\text{OCH}_3$	1:2	18
5d	H	2:3	13
6b	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	*	
6d	H		10

\* **5b** und **6b** hydrolysieren bei der Chromatographie an Kieselgel rasch zu **5d** bzw. **6d** und wurden daher nicht isoliert.



Kieselgel 100. — Dünnschichtchromatographie: Merck-DC-Alu-folien Kieselgel 60 F 254. — Petroletherfraktion: Sdp. 40–60°C.

*Pentacarbonyl(N-cyclohexyl-2-ethoxy-2-phenylethenimin-N)-wolfram(0)* (**3**): Zu 4.58 g (10.00 mmol) **1** in 25 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren im N<sub>2</sub>-Gegenstrom 1.09 g (10.00 mmol) **2** in 5 ml Petrolether. Die zunächst rote Lösung wird dabei dunkelgrün. Man engt auf ca. 15 ml ein (15 Torr/20°C). Bei –78°C fällt **3** in bräunlichen Kristallen (4.88 g, 86%) aus, die für präparative Zwecke genügend rein sind. Aus Petrolether erhält man gelbe, analysenreine Kristalle, die ab 50°C sintern (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.28–7.44 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.73 (3H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub> und CH–N), 1.52 (3H, t, CH<sub>3</sub>), 1.10–2.30 (10H, m, CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 229.71 (s, C=C=N), 201.80 und 198.30 (1:4, je s, *trans*- und *cis*-CO), 128.96 (s, C-i, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128.79, 128.26 und 124.10 (je d, 2:1:2, C-o, -p und -m C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 118.05 (s, C=C=N), 77.63 (d, CH–N), 66.43 (t, OCH<sub>2</sub>); 34.01, 33.63, 25.03, 24.91 (je t, 1:1:1:2, CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 15.05 (q, CH<sub>3</sub>). — IR (Hexan): νC≡O 2068 cm<sup>-1</sup> (40%), 1974(20), 1930(100), 1919(90). — MS (FD): m/z (%) = 567 (M<sup>+</sup>, 100), 243 (L, 17).

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub>W (567.2) Ber. C 44.47 H 3.73 N 2.47  
Gef. C 44.67 H 3.77 N 2.42

(*E*)- und (*Z*)-*Pentacarbonyl[1-cyclohexyl-4-(α-ethoxybenzyliden)-3-phenyl-2-azetidinylden]wolfram(0)* [(*E*)-**5a** und (*Z*)-**5a**]: Zu 458 mg (1.00 mmol) **1** und 0.44 g (4.36 mmol) Phenylacetylen (**4a**) in 5 ml Toluol tropft man unter Rühren 109 mg (1.00 mmol) **2** in 1 ml Toluol. Nach 6 h bei 80°C wird eingedampft (1 Torr/20°C) und der rotbraune Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Säule 40 × 2 cm, Petrolether/Dichlormethan, 4:1). Nach einem farblosen Vorlauf [W(CO)<sub>6</sub> und Gemisch aus 1,3,5- und 1,2,4-Triphenylbenzol, identifiziert durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektren<sup>14</sup>] werden (*E*)-**5a** (R<sub>f</sub> = 0.50), 13 mg (2%), Schmp. 124°C (Petrolether, –15°C), dann (*Z*)-**5a** (R<sub>f</sub> = 0.36), 174 mg (26%), Schmp. 132°C (Petrolether, –15°C) eluiert. Mit Dichlormethan erhält man anschließend ein rotes Öl (R<sub>f</sub> = 0.62), das laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben polymerem Material hauptsächlich das Amid **13** enthält.

(*Z*)-**5a**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.50–7.29 (10H, m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.48 (1H, s, CH–Ph), 3.88 (1H, m, CH–N), 3.30 und 3.00 (je 1H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 1.80–0.98 (10H, m, CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 0.71 (3H, t, CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 263.09 (1C, s, W=C), 203.70 und 197.10 (1:4, je s, *trans*- und *cis*-CO); 137.78, 136.07, 132.68, 130.88 (je s, 2-C-i und C=C); 130.66, 130.00, 128.69, 128.59, 128.41, 127.67 (je d, 2:1:2:2:2:1, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 64.97 (t, OCH<sub>2</sub>), 64.87 und 63.67 (je d, CH–N und CH–Ph); 30.24, 29.61, 25.15, 24.38 (je d, 1:1:2:1, CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 14.60 (q, CH<sub>3</sub>). — MS (70 eV): m/z (%) = 669 (M<sup>+</sup>, 1), 585 (8, M – 3 CO), 433 [100, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NC, W(CO)<sub>5</sub>], 405 (100, 433 – CO), 191 (44), 105 (80), 55 (88). — IR (Hexan): νC≡O 2061 cm<sup>-1</sup> (70%), 1975 (20), 1942 (100), 1925 (80).

C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>6</sub>W (669.4) Ber. C 52.03 H 4.07 N 2.09  
Gef. C 51.92 H 4.18 N 2.11

(*E*)-**5a**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.36–6.92 (10H, m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.31 (1H, s, CH–Ph), 4.33 (1H, m, CH–N), 3.78 und 3.65 (je 1H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 2.40–1.00 (10H, m, CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 1.37 (3H, t, CH<sub>3</sub>).

(*E*)- und (*Z*)-*Pentacarbonyl[1-cyclohexyl-4-(α-ethoxybenzyliden)-3-(methoxymethyl)-2-azetidinylden]wolfram(0)* [(*E*)-**5c** und (*Z*)-**5c**] sowie (*E*)- und (*Z*)-*Pentacarbonyl[1-cyclohexyl(β-ethoxystyryl)amino]-3-methoxy-2-propenylden]wolfram(0)* [(*E*)-**7** und (*Z*)-**7**]: Zu 1.00 g (2.18 mmol) **1** und 230 mg (3.28 mmol) 3-Methoxy-1-propin (**4c**)<sup>15</sup> in 5 ml THF gibt man unter Rühren 238 mg (2.18 mmol) **2** in 1 ml THF und erwärmt dann 5 h auf

70°C. Bei 20°C fallen in 12 h 90 mg (12%) W(CO)<sub>6</sub> aus. Man dampft ein (15 Torr/20°C), nimmt in wenig Ether auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 40 × 2 cm, Petrolether/Ether, 20:1). Nach einem Vorlauf von wenig W(CO)<sub>6</sub> werden vier gelbe Fraktionen aufgefangan:

1. (*E*)-**5c**, 88 mg (7%), Schmp. 113°C (Petrolether, –15°C).
2. (*E*)- bzw. (*Z*)-**7**<sup>16</sup>, 72 mg (5%), Schmp. 104°C (Zers.).
3. (*Z*)-**5c**, 166 mg (12%), oberhalb 0°C gelbes Öl.
4. (*Z*)- bzw. (*E*)-**7**<sup>16</sup>, 24 mg (2%), Schmp. 106°C (Zers.).

Anschließend werden mit Dichlormethan 40 mg (7%) des Amids **13** eluiert (identifiziert anhand eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums).

(*E*)-**5c**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.33–7.36 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.21 (1H, m, CH–N), 3.79 und 3.57 (je 1H, diastereotope OCH<sub>2</sub>, Et), 3.44 (1H, dd, <sup>3</sup>J = 5.1 und 3.1 Hz, 3-H), 3.35 und 2.79 (je 1H, je d eines AX-Systems, <sup>2</sup>J = 10.0, <sup>3</sup>J = 3.1 bzw. 5.1 Hz, CH<sub>2</sub>OMe), 3.03 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 1.33 (3H, t, C–CH<sub>3</sub>), 1.26–2.30 (10H, m, CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>). — IR (Hexan): νC≡O 2060 cm<sup>-1</sup> (22%), 1969 (13), 1926 (100). — MS (70 eV): m/z (%) = 637 (M<sup>+</sup>, 12), 609 (14, M – CO), 553 (15, M – 3 CO), 525 (10, M – 4 CO), 495 (100, 525 – CH<sub>2</sub>O), 128 (55), 105 (60, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO).

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>7</sub>W (637.4) Ber. C 47.11 H 4.27 N 2.20  
Gef. C 46.80 H 4.14 N 2.10

(*Z*)-**5c**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.43 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.97 und 3.73 (je 1H, je d eines AX-Systems, <sup>2</sup>J = 9.9, <sup>3</sup>J = 4.9 bzw. 3.3 Hz, diastereotope CH<sub>2</sub>OMe), 3.78 (1H, m, CH–N), 3.56 (1H, dd, <sup>3</sup>J = 4.9 und 3.3 Hz, 3-H), 3.46 (2H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>, Et) 3.37 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 1.16 (3H, t, C–CH<sub>3</sub>), 1.10–1.70 (10H, m, CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 262.37 (s, W=C), 203.70 und 197.57 [1:4, je s, *trans*- und *cis*-CO, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W-<sup>13</sup>C-*cis*) = 127.1 Hz]; 134.21, 132.73, 131.11 [je s, C-i, C-4 und =C(OEt)Ph]; 130.84, 129.87, 128.49 (je d, 2:1:2, C-o, -p und -m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 69.17 und 64.84 (je t, CH<sub>2</sub>), 63.60 und 60.06 (je d, CH–N und CH, Ring), 58.75 (q, OCH<sub>3</sub>); 29.77, 29.55, 25.12, 25.03, 24.33 (je t, CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 15.00 (q, CH<sub>3</sub>, Et). — IR (Hexan): νC≡O 2059 cm<sup>-1</sup> (25), 1972 (14), 1927 (100). — MS (70 eV): m/z (%) = 637 (M<sup>+</sup>, 4), 609 (6, M – CO), 495 (42, M – 5 CO – 2H), 386 (14), 128 (38), 105 (91), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, 83 (36), 77 (60), 57 (70), 55 (100).

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>7</sub>W (637.4) Ber. C 47.11 H 4.27 N 2.20  
Gef. C 47.10 H 4.30 N 2.12

(*E*)- bzw. (*Z*)-**7**<sup>16</sup>: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.70 und 6.51 (je 1H, je d, <sup>3</sup>J = 12.0 Hz, *trans*-CH=CHOMe), 7.44 (5H, „s“ br, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.70 (1H, s, N–CH=C), 5.12 (1H, m, CH–N), 3.72 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.62 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 1.20 (3H, t, C–CH<sub>3</sub>), 1.74–1.10 (10H, m, CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 239.70 (s, W=C), 203.11 und 197.57 [1:4, je s, *trans*- und *cis*-CO, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W-<sup>13</sup>C-*cis*) = 127.0 Hz]; 167.91 (d, =CHOMe), 154.16 [s, =CPh(OEt)], 133.07 (s, C-i, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.71 (d, C-p, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.82 und 127.09 (je 2C, je d, C-m und C-o, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 119.33 und 110.37 (je d, je CH=C–O), 74.25 (d, N–CH), 65.49 (t, OCH<sub>2</sub>), 58.10 (q, OCH<sub>3</sub>); 31.19, 25.17 und 25.03 (je t, 2:2:1, CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 15.42 (q, CH<sub>3</sub>Et). — IR (Hexan): νC≡O 2056 cm<sup>-1</sup> (28%), 1912 (100). — MS (70 eV): m/z (%) = 637 (M<sup>+</sup>, 0.2), 609 (3, M – CO), 134 (62), 105 (62), 83 (35), 77 (36), 58 (48), 55 (100).

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>7</sub>W (637.4) Ber. C 47.11 H 4.27 N 2.20  
Gef. C 47.15 H 4.41 N 2.36

(*Z*)- bzw. (*E*)-**7**<sup>16</sup>: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.61 und 6.67 (je 1H, d, <sup>3</sup>J = 11.9 Hz, *trans*-CH=CHOMe), 7.33 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.66 (1H, s, N–CH=C), 5.09 (1H, m, CH–N), 3.97 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 3.76 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 1.46 (3H, t, C–CH<sub>3</sub>), 1.80–1.20 (10H, m, CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>). — MS (70 eV): m/z (%) = 639 (M<sup>+</sup> + 2, 0.3), 637 (M<sup>+</sup>, 0.2),

611 (0.2, M + 2 - CO), 609 (0.2, M - CO), 497 (4, M - 5 CO), 134 (40), 105 (67), 83 (33), 77 (44), 55 (100).

$C_{25}H_{27}NO_7$ W (637.4) Ber. C 47.11 H 4.27 N 2.20  
Gef. C 47.18 H 4.27 N 2.16

(E)- und (Z)-Pentacarbonyl[1-cyclohexyl-4-( $\alpha$ -ethoxybenzyliden)-2-azetidinylden]wolfram(0) [(E)-**5d** und (Z)-**5d**] sowie Pentacarbonyl(1-cyclohexyl-3-ethoxy-4-methylen-3-phenyl-2-azetidinylden)wolfram(0) (**6d**): Zu 400 mg (0.87 mmol) **1** und 100 mg (1.02 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen (**4b**)<sup>17</sup> in 5 ml THF gibt man 95 mg (0.87 mmol) **2** in 1 ml THF und erwärmt anschließend 6 h auf 50°C. Man dampft ein (15 Torr/20°C), nimmt mit wenig Ether auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 50 × 2 cm, Petrolether/Dichlormethan, 100:3). Die erste gelbe Fraktion enthält **6d** (52 mg, 10%, Schmp. 107°C, aus Petrolether), die zweite ein 2:3-Gemisch aus (E)- und (Z)-**5d** (67 mg, 13%), das nicht getrennt wurde. Mit Dichlormethan lassen sich weitere Fraktionen eluieren, die jedoch laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektren jeweils nur polymere Produkte enthielten und nicht weiter untersucht wurden.

(E)-**5d**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.47–7.30 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.17 (1H, m, N–CH), 3.72 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 3.22 (2H, s, 3,3'-H), 1.35 (3H, t, CH<sub>3</sub>), 2.15–1.04 (10H, m, CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 256.47 (s, W=C), 203.93 und 197.65 (1:4, je s, trans- und cis-CO); 131.78, 131.00 und 129.60 [1:1:1, je s, C-4, =C(OEt)Ph und C-i C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]; 128.65, 128.59 und 128.11 (2:1:2, je d, C-o, -p, -m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 64.97 (t, C-3), 63.17 (d, N–CH), 50.93 (t, OCH<sub>2</sub>); 30.09, 25.25 und 24.34 (2:2:1, je t, CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 15.06 (q, CH<sub>3</sub> aus OEt).

(Z)-**5d**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.47–7.30 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.64 (1H, m, N–CH), 3.54 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 3.43 (2H, s, 3,3'-H), 1.16 (3H, t, CH<sub>3</sub>), 2.15–1.03 (10H, m, CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 257.19 (s, W=C), 203.60 und 197.39 (1:4, je s, trans- und cis-CO); 133.37, 132.83 und 130.45 [1:1:1, je s, C-4, =C(OEt)Ph und C-i C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]; 130.59, 129.92 und 128.49 (2:1:2, je d, C-o, -p, -m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 65.73 (t, C-3), 64.52 (d, N–CH), 50.65 (t, OCH<sub>2</sub>); 29.79, 25.33 und 25.19 (2:2:1, je t, CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 15.37 (q, CH<sub>3</sub> aus OEt).

**6d**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.49 und 7.33 (2H und 3H, je m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.76 und 4.36 (je 1H, AX-System, <sup>2</sup>J = –4.1 Hz, =CH<sub>2</sub>), 4.28 (1H, m, N–CH), 3.75 (2H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 2.12–1.20 (10H, m, CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 1.36 (3H, t, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 278.31 (s, W=C), 203.37 und 196.28 (1:4, je s, trans- und cis-CO), 153.62 (s, C-4), 136.23 (s, C-i Ph); 128.52, 128.34 und 125.98 (2:1:1, je d, C-o, -p, -m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 92.30 [s, C(OEt)Ph], 86.86 (t, =CH<sub>2</sub>), 62.94 (d, N–CH), 60.73 (t, OCH<sub>2</sub>); 29.97, 29.88, 25.27, 25.09, 25.06 (je 1 C, je t, CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 15.20 (q, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): m/z (%) = 593 (M<sup>+</sup>, 7), 509 (32, M – 3 CO), 451 (16), 433 (23), 406 (20), 342 (38), 315 (34), 115 (28, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C=C=CH<sub>2</sub>), 105 (52), 77 (44), 55 (100). – IR (Hexan):  $\nu$ C≡O 2066 cm<sup>-1</sup> (43%), 1974 (29), 1941 (100), 1930 (97).

$C_{23}H_{23}NO_6$ W (593.3) Ber. C 46.56 H 3.91 N 2.36  
Gef. C 46.90 H 3.94 N 2.33

N-Cyclohexyl-2-ethoxy-2-phenylethenimin (**12**) und N-Cyclohexyl-2-ethoxy-2-phenylethanamid (**13**): Zu 300 mg (0.66 mmol) **1** in 10 ml Acetonitril tropft man unter Rühren langsam 71 mg (0.66 mmol) **2**. Die Farbe der Lösung schlägt von Rot nach Dunkelgelb um. Nach 5 h wird eingedampft (15 Torr/20°C). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des öligen Rückstands zeigt Signale ausschließlich von **12** und (Acetonitril)W(CO)<sub>5</sub> (**11**). Bei der Chromatographie an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm, Petrolether/Dichlormethan, 5:2) werden 200 mg

(84%) gelbes **11** (R<sub>f</sub> = 0.3) und anschließend mit Dichlormethan farbloses **13**, 150 mg (87%), Schmp. 86°C, eluiert.

**12**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.10–7.39 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.76 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 3.63 (1H, m, CH–N), 1.40 (3H, t, CH<sub>3</sub>), 1.26–2.12 (10H, m, CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>).

**11**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.35 (s, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): m/z (%) = 365 (M<sup>+</sup>, 41), 337 (10, M – CO), 309 (41, M – 2 CO), 281 (100, M – 3 CO), 253 (64, M – 4 CO), 225 (78, M – 5 CO).

**13**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.4–7.3 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.70 (1H, s br, NH), 4.67 (1H, s, CO–CH), 3.75 (1H, m, N–CH), 3.51 (2H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 1.26 (3H, t, CH<sub>3</sub>), 2.00–1.16 (10H, m, CH<sub>2</sub> c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>). – MS (70 eV): m/z (%) = 262 (M<sup>+</sup> + 1, 0.2), 261 (M<sup>+</sup>, 0.1), 218 (12, M – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 136 (100, M – C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NCO), 108 (47), 79 (29). – IR (KBr):  $\nu$ C=O 1650 cm<sup>-1</sup>.

$C_{16}H_{23}NO_2$  (261.4) Ber. C 73.53 H 8.87 N 5.36  
Gef. C 72.84 H 8.49 N 5.16

#### CAS-Registry-Nummern

**1**: 36834-98-7 / **2**: 931-53-3 / **3**: 109531-10-4 / **4a**: 536-74-3 / **4b**: 1066-54-2 / **4c**: 627-41-8 / (E)-**5a**: 109583-82-6 / (Z)-**5a**: 109531-11-5 / (E)-**5c**: 109531-14-8 / (Z)-**5c**: 109583-80-4 / (E)-**5d**: 109531-16-9 / (Z)-**5d**: 109667-13-2 / **6d**: 109531-12-6 / (E)-**7**: 109583-81-5 / (Z)-**7**: 109531-13-7 / **11**: 15096-68-1 / **12**: 109531-15-9 / **13**: 54709-70-5

<sup>17</sup> 26. Mitteilung: R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1297.

<sup>2</sup> R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2289.

<sup>3</sup> R. Aumann, vorgetragen im Rahmen des Symposiums „Organische Synthesen über Metallorganika“, 5. 2. 1987, Hamburg.

<sup>4</sup> R. Aumann, E. Kuckert, H. Heinen, *Angew. Chem.* **97** (1985) 960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 978.

<sup>5</sup> R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3801.

<sup>6</sup> R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3141.

<sup>7</sup> R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1287, 23. Mitteil. der Reihe.

<sup>8</sup> R. Aumann, E. Kuckert, C. Krüger, K. Angermund, *Angew. Chem.* **99** (1987) 587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 564.

<sup>9</sup> F. Effenberger, P. Fischer, G. Prossel, G. Kiefer, *Chem. Ber.* **104** (1971) 1987.

<sup>10</sup> K. R. Birdwhistell, J. L. Templeton, *Organometallics* **4** (1985) 2062; K. R. Birdwhistell, J. J. Nieter Burgmayer, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7789; K. R. Birdwhistell, T. L. Tonker, J. L. Templeton, *ibid.* **107** (1985) 4474; H. Berke, P. Härter, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 929; J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **95** (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 414.

<sup>11</sup> A. Parlier, H. Rudler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 514; T. J. Katz, S. M. Hacker, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2182.

<sup>12</sup> Reaktionen von Vinyliden-Komplexen mit Iminen und Carbo-diimiden beschreiben: A. G. M. Barrett, M. A. Sturgess, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 3811; A. G. M. Barrett, C. P. Brock, M. A. Sturgess, *Organometallics* **4** (1985) 1903; K. Weiß, E. O. Fischer, J. Müller, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3548.

<sup>13</sup> R. Aumann, G. Henkel, B. Krebs, *Angew. Chem.* **94** (1982) 218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 204; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 506; R. Aumann, H.-J. Weidehaupt, *Chem. Ber.* **120** (1987) 105.

<sup>14</sup> R. G. Nelb, K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2834.

<sup>15</sup> Lit.<sup>17</sup>, S. 55.

<sup>16</sup> Konfigurationszuordnung nicht gesichert.

<sup>17</sup> L. Brandsma, H. D. Verkruisje in *Syntheses of Acetylenes and Cumulenes*, S. 237, Elsevier, Amsterdam 1981.