

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 28¹⁾**3- und 4-Imino-2-azetidinone aus Isocyaniden und einem Mangan-Carbenkomplex**

Rudolf Aumann* und Heinrich Heinen

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

Eingegangen am 8. Dezember 1987

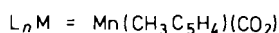
$(\text{CO})_2(\text{MeC}_5\text{H}_4)\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}$ (**1**) reagiert stufenweise mit zwei Äquivalenten Isocyanid $\text{R}-\text{NC}$ (**2** (R = a: $\text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11}$, b: Me, c: Ph)). In der ersten Stufe entstehen Keteniminkomplexe **3**, die isoliert und spektroskopisch charakterisiert wurden. Sie bilden mit Isocyaniden – abhängig von deren Raumbedarf – unterschiedliche Produkte. **3a** addiert sperriges **2a** am Metall unter Verdrängung von *N*-Cyclohexylketenimin **7**. **3b, c** hingegen addieren **2b, c** am Keteniminliganden zu isomeren 4- und 3-Imino-2-azetidinylden-Komplexen **4** bzw. **5**. Markierungsexperimente durch stufenweisen Einbau zweier unterschiedlicher Isocyanide ergaben, daß **4** durch [3 + 1]-Cycloaddition von **2** an **3** auf der vom Metall abgewandten Seite, **5** durch [2 + 2]-Cycloaddition auf der Metallseite entsteht. Mit steigender Reaktionstemperatur verschiebt sich das Konkurrenzverhältnis **4**:**5** zugunsten von **5**. **4** und **5** lassen sich mit KMnO_4 im Zweiphasensystem Ether/Wasser glatt in 4-Imino-**9** bzw. 3-Imino-2-azetidinone **10** umwandeln.

Durch Addition von Isocyaniden an Carbenkomplexe sind Keteniminkomplexe leicht und in großer Vielfalt zugänglich. Sie ermöglichen neue Synthesestrategien zum Aufbau N-heterocyclischer und carbocyclischer Vier-, Fünf- und Sechsringe²⁾. Durch fünf Parameter – Liganden, Metall, drei Substituenten an der NCC-Einheit – läßt sich die Reaktivität der Komplexe über einen weiten Bereich variieren. Wir fanden erhebliche Reaktivitätsunterschiede bei Komplexen von Cr, Mo, W, Fe und jeweils gleichen Keteniminliganden (Alkyl-, Alkenyl- und Arylsubstituenten sowohl am Stickstoff als auch am terminalen Kohlenstoff). Zur Festlegung von Trends ändern wir systematisch die Metallreste. Wir beschreiben hier Ergebnisse mit einem elektronenreichen Manganrest.

Der Mangan-Carbenkomplex **1** ist aus wohlfeilem $\text{Mn}(\text{MeC}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2$ leicht zugänglich. Als elektronenreicher Carbenkomplex reagiert er mit **2** langsamer als analog gebaute Komplexe mit $L_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5, \text{Mo}(\text{CO})_5, \text{W}(\text{CO})_5, \text{Fe}(\text{CO})_4$. Keteniminkomplexe **3** von Mn sind zwar luft- und sehr hydrolyseempfindlich, jedoch thermisch wesentlich stabiler als die von Cr, Mo, W oder Fe. Im Gegensatz zu letzteren addiert **3** Isocyanide nur sehr langsam und in den bisher untersuchten Fällen ausschließlich an der $\text{N}=\text{C}=\text{C}$ -Einheit ohne Einbeziehung von Substituenten. Wir beschreiben exemplarisch Reaktionen mit einem sperrigen und einem nicht-sperrigen aliphatischen **2a** bzw. **2b** sowie einem aromatischen Isocyanid **2c**.

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 28¹⁾. – 3- and 4-Imino-2-azetidinones from Isocyanides and a Manganese Carbene Complex

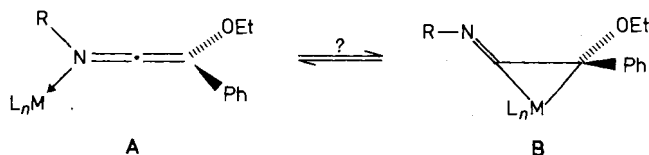
$(\text{CO})_2(\text{MeC}_5\text{H}_4)\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}$ (**1**) reacts stepwise with two equivalents of isocyanides $\text{R}-\text{NC}$ (**2** (R = a: $\text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11}$, b: Me, c: Ph)). In the first step ketenimine complexes **3** are obtained. These have been isolated and characterized spectroscopically. **3** reacts with **2**. An addition of bulky **2a** to **3a** leads to the disengagement of *N*-cyclohexyl ketenimine **7**. In contrast, **2b, c** on reaction with **3b, c** form isomeric 4- and 3-imino-2-azetidinyldene complexes **4** and **5**, resp. By a consecutive incorporation of two different isocyanides it could be demonstrated that products **4** are obtained by a [3 + 1] cycloaddition (attack of **2** from the side opposite to the metal) but **5** is formed by a [2 + 2] cycloaddition (attack of **2** from the metal side) in a competition process. The formation of **5** is favoured on higher reaction temperatures. **4** and **5** on decomposition with KMnO_4 in a two-phase system ether/water give good yields of 4-imino-**9** and 3-imino-2-azetidinones **10**, resp.

2-7, 9, 10: R = a: $\text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11}$, b: Me, c: Ph

Keteniminkomplexe **3** entstehen gemäß Gl. (1) fast ohne Nebenprodukte (20°C, 3 d bzw. 60°C, 4 h). Dies wurde anhand von ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren jeweils der gesamten Reaktionsansätze gezeigt. Die chemischen Verschiebungen der ¹³C-NMR-Signale der mittleren Kohlenstoffe der $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ -Einheit [**3b**: $\delta = 199.26$, **3c**: 208.32; vgl. $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{N}=\text{C}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$: 206.33³⁾] scheinen darauf hinzudeuten, daß der $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2$ -ähnlich wie der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest⁴⁾ über das freie Elektronenpaar am Stickstoff gemäß A gebunden ist. Für einen elektronenreichen Manganrest wäre dies überraschend. Die erwartete $\eta^2(\text{C}=\text{C})$ -Bindung B [analog zu $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}=\text{C}=\text{C}(\text{OMe})\text{C}(\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{Me}]$ ⁵⁾] sollte eine deutliche Hochfeldverschiebung dieses Resonanzsignals unter dem Einfluß des Metalls bewirken*).

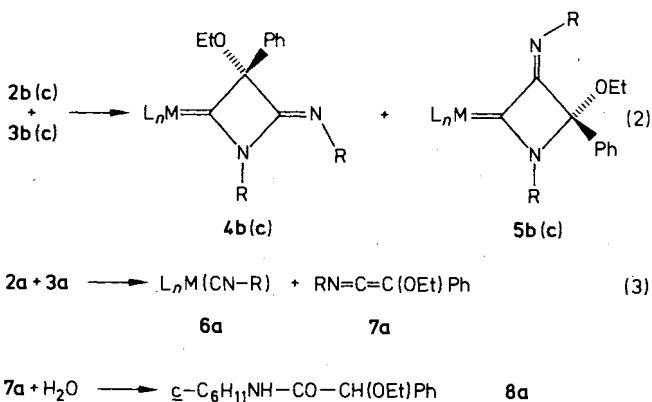
^{*) Anmerkung bei der Korrektur (12.4.1988): Die ¹³C-NMR-Signale der terminalen Kohlenstoffe der $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ -Einheit von **3b, c** konnten nicht lokalisiert werden (s. Exp. Teil). Neuere Messungen an einem analogen *N*-Benzylketenimin-Komplex ergeben hierfür $\delta = 62.27$. Dieser Wert ist gut vereinbar mit einer $\eta^2(\text{C}=\text{C})$ -Koordination gemäß B.}

In Lösung besteht möglicherweise ein Gleichgewicht zwischen **A** und **B**. Reaktionen von **3** könnten also durchaus auch über **B** verlaufen. Mit dieser Annahme ließe sich zwanglos erklären, warum aus den Mangankomplexen **3** andere Folgeprodukte entstehen als aus entsprechenden Chromkomplexen²⁾.



3 addiert Isocyanide. Die Reaktion verläuft bei 60 °C noch sehr langsam und wird daher zweckmäßig bei 100 °C, 3 h, durchgeführt. Da sich Geschwindigkeit der Bildung von **3** (aus **1** und **2**) sowie der Weiterreaktion von **3** (mit **2**) deutlich unterscheiden, können stufenweise auch zwei verschiedene Isocyanide mit **1** bzw. **3** umgesetzt werden (s. u.).

Es hängt jeweils vom Isocyanid sowie den Reaktionsbedingungen ab, welche Produkte aus **3** und **2** entstehen. Sterisch anspruchsvolle oder elektronenziehende Substituenten **R** am Stickstoff bewirken generell eine Labilisierung der $M \leftarrow N$ -Bindung von **3**. Entsprechend wird aus **3a** mit sperrigem **2a** das Ketenimin **7a** abgespalten. **7a** wandelt sich beim Chromatographieren an Kieselgel in **8a** um, das z. B. zur Quantifizierung der Verdrängungsreaktion⁶⁾ herangezogen werden kann. Ähnlich wie von **1** wird auch von anderen oktaedrischen Carbenkomplexen [$L_nM = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5$] bei Einwirkung zweier Äquivalente eines sperrigen Isocyanids der intermediär gebildete Keteniminligand rasch verdrängt. An trigonal-bipyramidale Komplexe [$L_nM = Fe(CO)_4$]⁷⁾ hingegen lassen sich auch sperrige Isocyanide unter 2:1-Kupplung mit dem Liganden addieren.



Anders als **2a** reagieren **2b** oder **c** mit **1** zu 4- bzw. 3-Imino-2-azetidinylden-Komplexen **4** und **5** durch Addition zweier Isocyanide.

Das Produktverhältnis **4/5** hängt überraschend stark von den Reaktionsbedingungen ab und verschiebt sich bei Temperaturerhöhung deutlich zugunsten von **5**. Eine nachträgliche Umwandlung von **4** in **5** (durch Metathese) wurde durch Kontrollexperimente ausgeschlossen, da **4c** und **5c** sich selbst bei 130 °C, 6 h, nicht ineinander umwandeln (¹H-

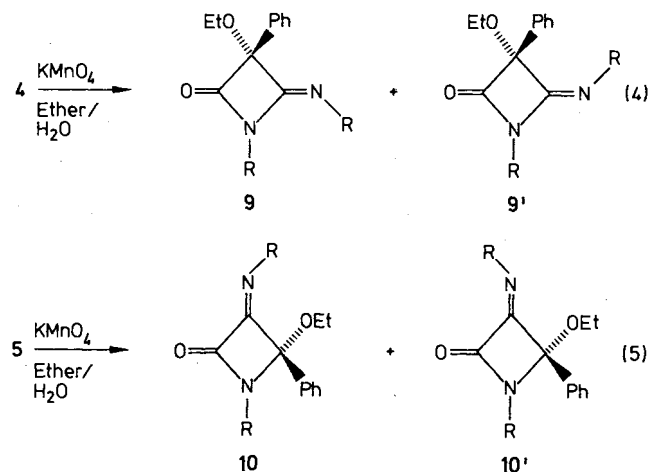
NMR- und DC-Vergleich der Gesamtansätze). Die Komplexe können also (bei 100 °C, s. o.) nur in Konkurrenz entstanden sein.

Die Bildung von 4-Imino-2-azetidinylden-Komplexen (vom Typ **4**) wurde als Hauptreaktion bei der Addition von **2a–c** an Carbenkomplexe des Eisen⁷⁾, als Nebenreaktion beim Wolfram⁸⁾ beschrieben. Im Gegensatz zu **4** sind 3-Imino-2-azetidinylden-Komplexe **5** bisher aus Carbenkomplexen und Isocyaniden nicht hergestellt worden.

Die Strukturen der Komplexe **4** und **5** lassen sich spektroskopisch leicht ermitteln. In den ¹³C-NMR-Spektren sind die Resonanzsignale der Carbenkohlenstoffe von **5b,c** ($M=C-C=N$) gegenüber **4b,c** [$M=C-C(OEt)Ph-C=N$] deutlich nach höherem Feld verschoben (**5b**: $\delta = 278.48$, **5c**: 279.42; **4b**: 299.99, **4c**: 302.23) als Folge der Konjugation. Charakteristisch für **5** ist die Tieffeldverschiebung der Signale von $C(OEt)Ph$ durch den induktiven Effekt des benachbarten Stickstoffs (um 9.00 bzw. 11.31 ppm, verglichen jeweils mit entsprechendem **4**) sowie von $C=N$ aufgrund fehlender Konjugation mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff (um 7.55 bzw. 6.48 ppm). Erwartungsgemäß sind die $\nu C=N$ -Banden in den IR-Spektren von **4** gegenüber **5** langwellig verschoben. An der Strukturzuordnung für **4** und **5** besteht somit kein Zweifel, zumal auch ein Prototyp von **4** [$L_nM = W(CO)_5$, $R = CH=CH_2$] kristallographisch charakterisiert worden ist⁸⁾.

3- und 4-Imino-2-azetidinone aus **5** bzw. **4**

Aus zwei Isocyaniden und einem Carbenliganden wurden gemäß Gl. (2) durch Templatreaktionen viergliedrige N-Heterocyclen in Komplexen **4** und **5** aufgebaut. Als Syntheseverfahren ist dieser Weg jedoch nur dann attraktiv, wenn der Metallrest „nach getaner Arbeit“ wieder entfernt wird. Es gibt hierfür verschiedene Möglichkeiten, die dem jeweiligen Synthesziel angepaßt sind. Wir beschreiben exemplarisch die oxidative Zersetzung von **4** und **5** zu 4-Imino-**9** bzw. 3-Imino-2-azetidinonen **10**. Diese gelingt besonders einfach fast ohne Nebenreaktion mit $KMnO_4$ (20 °C, Zweiphasensystem Ether/Wasser oder Benzol/Wasser) [Gl. (4) und (5)]. In einigen Fällen mag es vorteilhaft sein, die nach Gl. (2) gewonnenen (zersetzlichen) Gemische aus **4** und **5** ohne vorherige Trennung in (stabile) 2-Azetidinone umzu-



wandeln und die Trennung erst auf dieser Stufe vorzunehmen.

Spektroskopische Untersuchungen an 9 und 10

Die Iminoazetidinone **9/9'** und **10/10'** lassen sich spektroskopisch leicht identifizieren. Sie liegen jeweils als geometrische Isomere vor, die unterschiedliche Konfigurationen der C=N-Gruppen aufweisen. Anders als bei **10/10'** ist bei **9/9'** die Inversionsbarriere an der C=N-Bindung durch die Amidin-Resonanz erwartungsgemäß stark herabgesetzt. **9/9'** weisen im IR-Spektrum zwei $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Banden auf (z. B. **b**: 1713 bzw. 1697 cm^{-1}), bei 25°C jedoch gemittelte ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale. Hingegen lassen sich bei **10/10'** anhand von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren unter gleichen Bedingungen zwei Isomere nebeneinander beobachten. Diese können durch Kristallisation bei tiefer Temperatur auf ca. 10:1-Gemische an- bzw. abgereichert werden. Sie wandeln sich in Lösung bei 20°C jedoch langsam in ca. 1:1-Gemische um (^1H -NMR-Messungen). Im Metallkomplex **5**, der Vorstufe von **10/10'** liegt jedoch nur eine Konfiguration vor. Durch den Raumbedarf des Metallrests wird vermutlich die *anti*-Konfiguration an der C=N-Bindung fixiert. Die Verdoppelung von $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Banden in den IR-Spektren von **4** hingegen deutet auf die Existenz zweier Konfigurationsisomere bereits auf der Stufe des Metallkomplexes hin. Diese lagern jedoch so rasch ineinander um, daß bei 25°C nur gemittelte ^1H -NMR-Spektren beobachtet werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **4d** zeigen sich jedoch bereits bei 25°C dynamische Linienverbreiterungen (s. Exp. Teil).

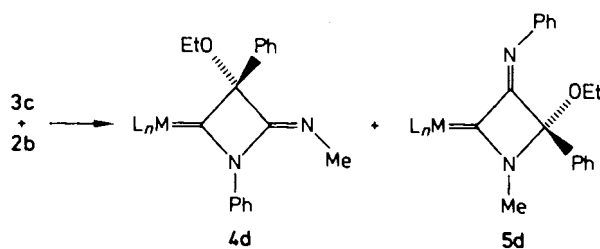
Interessanterweise scheint in **9** das freie Elektronenpaar am Ringstickstoff stärker von der C=N- als von der C=O-Gruppe beansprucht zu sein. Daher sind $\nu\text{C}=\text{N}$ -Banden in IR-Spektren von **9/9b** bzw. **c** (1713/1697 bzw. 1687/1678 cm^{-1}) verglichen mit **10/10b** bzw. **c** (1766/1735 bzw. 1734/1699 cm^{-1}) langwellig, $\nu\text{C}=\text{O}$ -Banden jedoch kurzwellig verschoben (**9b**: 1832 cm^{-1} , **c**: 1821 bzw. **10b/10b'**: 1790/1715 cm^{-1} , **c**: 1776/1759; vgl. 2-Azetidinon: 1750 cm^{-1}).

Die Konfigurationszuordnung **10/10'** stützt sich auf ^1H -NMR-Spektren. In **10b** wird das Resonanzsignal von $=\text{NCH}_3$ durch den Anisotropieeffekt der C=O-Gruppe um 0.60 ppm nach tieferem Feld verschoben als in **10b**. Deutliche Unterschiede zeigen erwartungsgemäß die ^{13}C -NMR-Resonanzfrequenzen von $=\text{NCH}_3$, C=N und C=O. Auf diesen Trend stützt sich auch die Strukturzuordnung für **10c/10c'**, die bestätigt wird durch eine Hochfeldverschiebung der ^1H -NMR-Signale von OCH_2 in **10c** unter dem Einfluß von $=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$.

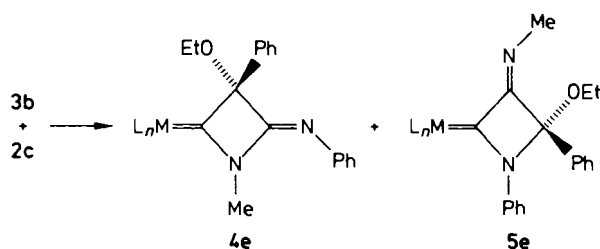
Stufenweiser Einbau unterschiedlicher Isocyanide in 4 und 5

Da **2** mit **1** wesentlich rascher reagiert als mit **3**, lassen sich 4- und 3-Imino-2-azetidinylden-Komplexe **4** bzw. **5** und deren organische Folgeprodukte regioselektiv aus zwei verschiedenen Isocyaniden aufbauen.

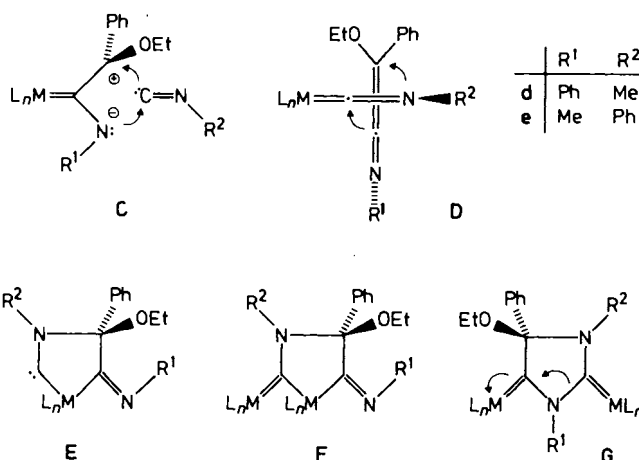
Erzeugt man bei 60°C aus äquimolaren Mengen **1** und **2c** den Keteniminkomplex **3c** und erwärmt diesen anschließend mit **2b** auf 100°C, so bilden sich Azetidinyldenkomplexe **4d** und **5d**.



Analog werden durch Umsetzung von **1** mit **2b** und anschließend mit **2c** die Komplexe **4e** und **5e** erhalten.



Aus dem Substitutionsmuster dieser Komplexe sind Rückschlüsse auf ihre Entstehungsweise möglich. Demnach wird in **4** das zweite Isocyanid an den Keteniminligand von der metallabgewandten Seite, in **5** jedoch auf der Metallseite eingebaut. Diese Prozesse könnten als [3 + 1]- bzw. [2 + 2]-Cycloadditionen aufgefaßt werden. Formelbilder **C** und **D** sollen dies verdeutlichen. Wir gehen davon aus, daß zur Bildung von **5** der Keteniminligand zunächst durch Isocyanid substituiert und anschließend die elektronenreiche Doppelbindung des Ketenimins am Isocyanidligand addiert wird. Alternativ hierzu wären [3 + 2]-Cycloadditionen unter Beteiligung des Metalls denkbar, durch Addition von Isocyanid an **3** gemäß **E** bzw. von Isocyanidliganden gemäß **F** oder **G**. Zwischenstufen **E** und **F** sind energetisch wenig günstig. **G** hingegen, mit nachfolgender Ringverengung unter Eliminierung von L_nM erschiene plausibel. Formal ähnlich wie Isocyanide werden Vinyliden- an Keteniminkomplexe¹⁾ oder Carbodiimide⁹⁾ addiert.



Die Strukturen der vier regioisomeren Komplexe **4d,e** und **5d,e** ließen sich anhand der $^3J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ -Kopplungen der C=N-Me-Gruppen eindeutig festlegen. Bei „Gated decoupling“ von **4d** bzw. **5e** wird jeweils das ^{13}C -NMR-Signal

von $C=N-Me$ in ein Quartett aufgespalten (**5e**: $^3J = 7.2$ Hz), nicht jedoch das Signal des Carbenkohlenstoffs. Bei **4e** und **5d** jedoch ist eine entsprechende 3J -Kopplung über den Ringstickstoff nicht erkennbar¹⁰. Die Richtigkeit der Strukturzuordnung wird durch die Massenspektren bestätigt: **4e** und **5d** weisen je ein Signal $m/z = 175$ durch Ringfragmentierung $[(M - 2CO) - PhN=C=C(OEt)Ph]$, **4d** und **5e** hingegen $m/z = 237$ durch $[(M - 2CO) - MeN=C=C(OEt)Ph]$ auf.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt.

Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. — 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR- bzw. BB-, INEPT- sowie „Gated-decoupling“-Messungen). — IR-Spektren: Digilab FTS 45. — Massenspektren: Finnigan MAT 312. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. — Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 100. — Dünnschichtchromatographie: Merck-DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. — Die R_f -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests. — Petroletherfraktion: 40–60°C.

Dicarbonyl(α -ethoxybenzyliden)(methylcyclopentadienyl)mangan (1): Die allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Carbenkomplexen nach Fischer¹¹ wurde folgendermaßen modifiziert: Eine Lösung von Phenyllithium [frisch hergestellt durch langsames Zutropfen von 4.70 g (30 mmol) Brombenzol in 20 ml trockenem Ether zu 30 mmol Butyllithium (18.8 ml einer 1.6 M Lösung in Hexan) bei 0°C, 30 min, Rühren] wird bei 20°C in 45 min unter Rühren zu 6.57 g (30 mmol) Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan in 50 ml trockenem Ether getropft. Man entfernt den Ether (20°C, 15 Torr), überschichtet den orangen, kristallinen Rückstand mit 100 ml Petrolether, versetzt mit 50 ml Eis/Wasser und fügt unter Rühren portionsweise Triäthylxonium-tetrafluorborat (ca. 6–8 g) zu, bis die wäßrige Phase unmittelbar nach Zugabe keine Trübung zeigt. Die organische Phase mit **1** wird abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml Petrolether extrahiert und die vereinigten Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet. Man engt auf ca. 50 ml ein und chromatographiert (Kieselgel, Säule 60 × 2 cm). Mit Petrolether wird ein geringer Vorlauf von nicht-umgesetztem Ausgangskomplex eluiert; danach mit Dichlormethan/Petrolether (1:1) eine bräunliche Zone mit **1**. Aus Petrolether bei –78°C erhält man **1** in gelben Kristallen, Ausb. 7.60 g (70%), Schmp. ca. 20°C. — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.01$ (2H, „t“, *m*-H, C_6H_5), 6.99 (1H, „t“, *p*-H, C_6H_5), 6.81 (2H, „d“, *o*-H, C_6H_5), 4.42 (2H, q, OCH_2), 4.22 und 4.18 [je 2H, je *m*, (2–5)-H, MeCp], 1.67 (3H, s, CH_3 , MeCp), 1.10 (3H, t, CH_3 , Et). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 332.58$ (s, $C=Mn$), 233.19 [2C, $(CO)_2Mn$], 156.07 (s, *i*-C, C_6H_5), 127.56, 126.98, 122.88 (je d, 2:1:2, C-2–6, C_6H_5), 103.40 (s, *i*-C, MeCp), 88.08 und 87.27 (je d, C-2–5, MeCp), 72.41 (t, OCH_2), 15.15 (q, CH_3 , Et), 13.68 (q, CH_3 , MeCp).

Dicarbonyl(2-ethoxy-N-methyl-2-phenylethenimin)(methylcyclopentadienyl)mangan(1) (3b): 325 mg (1.00 mmol) **1** in 3 ml trockenem Toluol werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß mit 82 mg (1.00 mmol) Methylisocyanid in 1 ml trockenem Toluol versetzt. Die Reaktion dauert bei 20°C 3 d, bei 60°C ca. 4 h. Der Endpunkt wird anhand von DC-Tests kontrolliert. Beim Eindampfen (20°C, 15 Torr) bleibt ein bräunliches Öl zurück, das aus Petrolether umgefällt (–78°C), jedoch wegen seiner hohen Hydrolyseempfindlichkeit an Kieselgel nicht chromatographiert

werden kann. Bei stöchiometrischer Arbeitsweise besteht das Öl laut ^{13}C -NMR-Spektrum aus fast reinem **3b**. — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.53$ und 7.11 (2:3, „d“ bzw. *m*, C_6H_5); 4.08, 3.80, 3.45 [2:1:1, s br. (2–4)-H, MeCp]; 3.87 (3H, s, =NCH₃), 3.63 und 3.50 (je 1H, diastereotope OCH_2), 1.45 (3H, s, CH_3 , MeCp), 0.98 (3H, t, CH_3 , Et). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 230.05$ und 229.29 [je s, $Mn(CO)_2$], 199.26 (s, $N=C=C$), 145.55 (s, *i*-C, $C-C_6H_5$), 128.42 (d, 2C, C-3,5, $C-C_6H_5$), 125.32 (d, 2C, C-2,6, $C-C_6H_5$), 125.95 (d, C-4, $C-C_6H_5$), 103.00 (s, *i*-C, MeCp), 87.90 und 87.09 (je d, C-3,4, MeCp), 89.26 und 84.11 (je d, durch dynamische Effekte stark verbreitert, C-2,5, MeCp), 62.46 (t, OCH_2), 15.51 (q, CH_3 , Et), 13.13 (q, CH_3 , MeCp), ein Signal für $N=C=C$ konnte nicht zugeordnet werden, wegen zufälliger Koaleszenz oder dynamischer Linienverbreiterung bei 25°C. — IR (Hexan): $\nu_{C\equiv O}$ 1994 cm^{-1} (95%), 1936 (100); $\nu(N=C=C)$ (?), 1979 (20).

Dicarbonyl(2-ethoxy-N,2-diphenylethenimin)(methylcyclopentadienyl)mangan(1) (3c): 325 mg (1.00 mmol) **1** in 3 ml trockenem Toluol werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß mit 103 mg (1.00 mmol) Phenylisocyanid in 1 ml trockenem Toluol versetzt. Man verfährt weiter wie für **3b** angegeben. — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.10$, 7.40, 7.25, 7.04, 6.80 (2:2:2:2:2, 2 C_6H_5); 3.97, 3.88, 3.82, 3.50 [1:1:1:1:1, je s br. (2–4)-H, MeCp]; 3.82 und 3.68 (je 1H, diastereotope OCH_2), 1.25 (3H, s, CH_3 , MeCp), 1.04 (3H, t, CH_3 , Et). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 230.06$ und 229.04 [je s, $Mn(CO)_2$], 208.32 (s, $N=C=C$), 153.83 (s, *i*-C, $N-C_6H_5$), 144.49 (s, *i*-C, $C-C_6H_5$), 129.43 (d, 2C, C-3,5, $N-C_6H_5$), 128.56 (d, 2C, C-3,5, $C-C_6H_5$), 125.40 (d, 2C, C-2,6, $C-C_6H_5$), 121.12 (d, 2C, C-2,6, $N-C_6H_5$), 126.44 (d, C-4, $C-C_6H_5$), 124.16 (d, C-4, $N-C_6H_5$), 102.96 (s, *i*-C, MeCp), 87.90 und 87.09 (je d, C-3,4, MeCp), 88.46 und 85.26 (je d, durch dynamische Effekte verbreitert, C-2,5, MeCp), 62.84 (t, OCH_2), 15.69 (q, CH_3 , Et), 12.51 (q, CH_3 , MeCp), ein Signal für $N=C=C$ konnte nicht zugeordnet werden, wegen zufälliger Koaleszenz oder dynamischer Linienverbreiterung bei 25°C. — IR (Hexan): $\nu_{C\equiv O}$ 1996 cm^{-1} (95%), 1942 (100); $\nu(N=C=C)$ (?), 1984 (30).

Dicarbonyl[3-ethoxy-1-methyl-4-(methylimino)-3-phenyl-2-azetidinylliden](methylcyclopentadienyl)mangan (4b), *Dicarbonyl[4-ethoxy-1-methyl-3-(methylimino)-4-phenyl-2-azetidinylliden](methylcyclopentadienyl)mangan (5b)*, *Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)(methylisocyanid)mangan (6b)*: 325 mg (1.00 mmol) **1** und 82 mg (2.00 mmol) Methylisocyanid in 3 ml trockenem Toluol werden unter lebhaftem Rühren in einem luftdicht verschraubten 5-ml-Glasgefäß a) 4 h auf 60°C, dann 3 h auf 100°C, bzw. b) 4 h auf 100°C (vorgeheiztes Ölbad) erwärmt. Man chromatographiert jeweils an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm, Dichlormethan/Petrolether, 1:4). Nach einem gelben Vorlauf aus **6b** [$R_f = 0.4$, gelbe Kristalle, 55 mg (32%) bzw. 50 mg (29%)] erhält man oranges **5b** [$R_f = 0.3$, rote Kristalle, Schmp. 58°C (aus Dichlormethan/Petrolether, 1:30, bei –78°C), 60 mg (15%) bzw. 100 mg (25%)]. Nach einer rötlichen (nicht weiter untersuchten) Zwischenfraktion ($R_f = 0.1$) eluiert man mit Dichlormethan/Petrolether (4:1) ca. 20 mg rote, kristalline Substanz ($R_f = 0.4$), unbekannte Struktur, anschließend zitronengelbes **4b** [$R_f = 0.2$, gelbes Öl (aus Dichlormethan/Petrolether, 1:50, bei –78°C), 120 mg (30%) bzw. 15 mg (4%)]. Auf der Säule befinden sich noch geringe Mengen polarer Substanzen, die nicht isoliert wurden. Da **4b** und **5b** sich beim Chromatographieren rasch zer setzen, sollte zügig gearbeitet werden.

4b: 1H -NMR (C_6D_6/CS_2 , 1:1): $\delta = 7.33$ (2H, „d“, *o*-H, C_6H_5), 7.15 (3H, *m*, *m*- und *p*-H, C_6H_5), 4.47 und 4.32 (je 1H, je *m*, 3,4-H, MeCp), 4.63 und 4.07 (je 1H, je *m*, 2,5-H, MeCp), 3.65 und 3.30 (je 1H, diastereotope OCH_2), 3.35 (3H, s, =NCH₃), 2.70 (3H, s, NCH₃), 1.62 (3H, s, CH_3 , MeCp), 1.25 (3H, t, CH_3 , Et). — ^{13}C -NMR ($C_6D_6/$

CS₂, 1:1): δ = 299.99 (s, Mn=C), 232.25 [s, 2C, (CO)₂Mn], 159.21 (s, C=N), 138.09 (s, *i*-C, C₆H₅); 128.42, 127.90, 125.38 (je d, 2:1:2, C-2-6, C₆H₅); 99.55 [s, C(OEt)Ph], 102.76 (s, *i*-C, MeCp); 85.86, 85.26, 84.85, 84.80 (je d, C-2-5, MeCp); 61.23 (t, OCH₃), 34.37 (q, =NCH₃), 29.95 (q, NCH₃), 15.58 (q, CH₃, Et). – IR (Hexan): ν C=O 1954 cm⁻¹ (95%), 1892 (100); ν C=N 1734 (20) und 1713 (2). – MS (70 eV): m/z (%) = 406 (M⁺, 20), 350 (6, M – 2CO), 309 (30, 350 – MeNC), 268 (74, 309 – MeNC), 231 (70), 175 [100, 350 – MeN=C=C(OEt)Ph und/oder MeCpMnCNCH₃], 134 [90, 268 – C(OEt)Ph], 105 (100, PhCO).

5b: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂, 1:1): δ = 7.30 (2H, „d“, *o*-H, C₆H₅), 7.20 (3H, m, *m*- und *p*-H, C₆H₅), 5.02 und 4.98 (je 1H, je m, 3,4-H, MeCp), 4.82 und 4.78 (je 1H, je m, 2,5-H, MeCp), 3.40 und 3.30 (je 1H, diastereotope OCH₂), 2.98 (3H, s, =NCH₃), 2.88 (3H, s, NCH₃), 1.87 (3H, s, CH₃, MeCp), 1.13 (3H, t, CH₃, Et). – ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂, 1:1): δ = 278.48 (s, Mn=C), 233.18 und 233.01 [je s, (CO)₂Mn], 166.76 (s, C=N), 134.81 (s, *i*-C, C₆H₅); 128.79, 128.66, 125.81 (je d, 1:2:2, C-2-6, C₆H₅); 108.55 [s, C(OEt)Ph], 101.67 (s, *i*-C, MeCp); 84.81, 84.65, 84.35, 84.28 (je d, C-2-5, MeCp); 60.05 (t, OCH₂), 37.99 (q, =NCH₃), 30.31 (q, NCH₃), 14.87 (q, CH₃, Et). – IR (Hexan): ν C=O 1944 cm⁻¹ (80%), 1883 (100); ν C=N 1714 (20). – MS (70 eV): m/z (%) = 406 (M⁺, 8), 350 (20, M – 2CO), 309 (20, 350 – MeNC), 268 (50, 390 – MeNC), 175 [64, 350 – MeN=C=C(OEt)Ph und/oder MeCpMnCNCH₃], 134 [62, 268 – C(OEt)Ph], 105 (100, PhCO).

C₂₁H₂₃MnN₂O₃ (406.4) Ber. C 62.07 H 5.70 N 6.89
Gef. C 62.20 H 5.72 N 6.95

6b: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 3.77 und 3.22 [je 2H, je m, (2-5)-H, MeCp], 2.26 (3H, s, NCH₃), 1.55 (3H, s, CH₃, MeCp). – IR (Hexan): ν N≡C 2124 cm⁻¹ (30%); ν C≡O 1954 (60), 1906 (100).

Dicarbonyl[3-ethoxy-1,3-diphenyl-4-(phenylimino)-2-azetidinylden](methylcyclopentadienyl)mangan (4c), *Dicarbonyl[4-ethoxy-1,4-diphenyl-3-(phenylimino)-2-azetidinylden](methylcyclopentadienyl)mangan (5c)*, *Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)(phenylisocyanid)mangan (6c)*: 325 mg (1.00 mmol) **1** und 206 mg (2.00 mmol) Phenylisocyanid in 3 ml trockenem Toluol werden unter lebhaftem Rühren in einem luftdicht verschraubten 5-ml-Glasgefäß a) 4 h auf 60°C, dann 3 h auf 100°C, bzw. b) 4 h auf 100°C (vor-geheiztes Ölbad) erwärmt. Beim Chromatographieren an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm) eluiert man mit Dichlormethan/Petrolether (1:4) gelbes **6c** [R_f = 0.6, gelbe Kristalle (Petrolether, –78°C), 50 mg (17%) bzw. 60 mg (20%)], dann eine rote Fraktion mit **5c** [R_f = 0.4, blauviolette Kristalle, Schmp. 88°C (aus Dichlormethan/Petrolether, 1:30, bei –78°C), 15 mg (4%) bzw. 40 mg (10%)]. Nach einer geringen Zwischenfraktion (30 mg) erhält man mit Dichlormethan/Petrolether (1:1) gelbes **4c** [R_f = 0.3, gelbe Kristalle, Schmp. 100°C (aus Dichlormethan/Petrolether, 1:30, bei –78°C), 280 mg (67%) bzw. 150 mg (37%)], dann ca. 40 mg bzw. 200 mg einer sehr polaren Substanz.

4c: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂, 1:1): δ = 7.64, 7.58, 6.81 (je 2H, je „d“, *o*-H, 3C₆H₅); 7.33, 7.21, 6.92 (je 2H, je „t“, *m*-H, 3C₆H₅); 7.20 (3H, m, *p*-H, 3C₆H₅), 4.47 und 4.33 (je 1H, je m, 3,4-H, MeCp), 4.59 und 4.07 (je 1H, je m, 2,5-H, MeCp), 3.87 und 3.57 (je 1H, diastereotope OCH₂), 1.56 (3H, s, CH₃, MeCp), 1.17 (3H, t, CH₃, Et). – ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂, 1:1): δ = 302.23 (s, Mn=C), 232.33 und 232.23 [je s, (CO)₂Mn], 158.63 (s, C=N); 144.43 und 138.53 (je s, je *i*-C, N–C₆H₅); 136.84 (s, *i*-C, C–C₆H₅); 129.42, 129.28, 128.80, 128.70, 128.23, 127.57, 125.60, 124.95, 123.65 (je d, 2:1:2:2:1:2:2:1:2, C-2-6, 3C₆H₅); 103.58 (s, *i*-C, MeCp), 99.93 [s, C(OEt)Ph]; 86.35, 85.71, 85.52, 85.37 (je d, C-2-5, MeCp); 61.37 (t, OCH₂), 15.35 (q, CH₃, Et), 13.58 (q, CH₃, MeCp). – IR (Hexan): ν C≡O 1960 cm⁻¹

(90%), 1890 (100); ν C=N 1690 (20). – MS (70 eV): m/z (%) = 530 (M⁺, 1), 474 (0.5, M – 2CO), 371 (4, 474 – PhNC), 293 [24, M – PhN=C=C(OEt)Ph], 268 (10, 371 – PhNC), 237 [82, 293 – 2CO und/oder PhN=C=C(OEt)Ph], 134 [80, 268 – C(OEt)Ph], 105 (100).

5c: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂, 1:1): δ = 7.42, 7.34, 6.78 (je 2H, je „d“, *o*-H, 3C₆H₅); 7.04–6.87 (9H, m, *m*- und *p*-H, 3C₆H₅), 5.14 und 5.10 (je 1H, je m, 3,4-H, MeCp), 4.88 (2H, m, 2,5-H, MeCp), 3.74 und 3.44 (je 1H, diastereotope OCH₂), 1.89 (3H, s, CH₃, MeCp), 1.05 (3H, t, CH₃, Et). – ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂, 1:1): δ = 279.42 (s, Mn=C), 233.62 und 233.57 [je s, (CO)₂Mn], 165.11 (s, C=N); 145.68 und 138.75 (je s, je *i*-C, N–C₆H₅); 135.90 (s, *i*-C, C–C₆H₅); 128.93, 128.83, 128.48, 128.43, 127.41, 126.11 (je d, 1:2:2:2:1:3, C-3-5, 2N–C₆H₅ und C-2-6, C–C₆H₅); 123.40 und 122.77 (je d, C-2,6, 2N–C₆H₅), 111.24 [s, C(OEt)Ph], 102.33 (s, *i*-C, MeCp); 85.76, 85.61, 85.53, 85.45 (je d, C-2-5, MeCp); 60.54 (t, OCH₂), 14.46 (q, CH₃, Et), 13.82 (q, CH₃, MeCp). – IR (Hexan): ν C≡O 1940 cm⁻¹ (90%), 1876 (100); ν C=N 1699 (10). – MS (70 eV): m/z (%) = 530 (M⁺, 4), 474 (16, M – 2CO), 371 (6, 474 – PhNC), 293 [6, M – PhN=C=C(OEt)Ph], 268 (14, 371 – PhNC), 237 [70, 293 – 2CO und/oder PhN=C=C(OEt)Ph], 134 [92, 268 – C(OEt)Ph], 105 (100).

C₃₁H₂₇MnN₂O₃ (530.5) Ber. C 70.17 H 5.13 N 5.28
Gef. C 70.28 H 5.18 N 5.26

6c: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 6.96 und 6.87 (je m, C₆H₅), 4.28 und 4.21 [je 2H, je m, (2-5)-H, MeCp], 1.76 (3H, s, CH₃, MeCp). – IR (Hexan): ν N≡C 2077 cm⁻¹ (30%), ν C≡O 1950 (80), 1917 (100).

Dicarbonyl(cyclohexylisocyanid)(methylcyclopentadienyl)mangan (6a) und *N-Cyclohexyl-2-ethoxy-2-phenylethanamid (8a)*: 325 mg (1.00 mmol) **1** und 218 mg (2.00 mmol) Cyclohexylisocyanid in 3 ml trockenem Toluol werden unter lebhaftem Rühren in einem luftdicht verschraubten 5-ml-Glasgefäß 4 h auf 100°C (vor-geheiztes Ölbad) erwärmt. Bei der Chromatographie an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm) mit Dichlormethan/Petrolether (1:4) erhält man gelbes **6a** [R_f = 0.9, gelbe Kristalle (aus Petrolether, –78°C), 125 mg (44%)], dann mit Dichlormethan/Ether (1:1) farbloses **8a** [R_f = 0.2 in Dichlormethan, farblose Kristalle, Schmp. 86°C, 140 mg (54%)].

6a: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂, 1:1): δ = 4.22 und 4.15 (je 2H, je m, C-2-5, MeCp), 3.26 (1H, m, N–CH), 1.76 (3H, s, CH₃, MeCp), 1.60–1.10 (10H, m, CH₂, Cy). – IR (Hexan): ν N≡C 2093 cm⁻¹ (30%), ν C≡O 1952 (90), 1904 (100).

8a: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂, 1:1): δ = 7.37 (2H, „d“, *o*-H, C₆H₅), 7.13 (3H, m, *m*- und *p*-H, C₆H₅), 6.38 (1H, s, br., NH), 4.53 [1H, s, CH(OEt)Ph], 3.67 (1H, m, N–CH), 3.25 (2H, m, diastereotope OCH₂), 1.90 und 1.70 (je 1H, „d“), 1.55 (3H, m), 1.30–0.80 (6H, m), 1.10 (3H, t, CH₃). – IR (KBr): ν NH 3290 cm⁻¹, Amid I und II 1640 und 1530.

Azetidinone durch oxidative Zerstörung von **4** und **5**

In einem Zentrifugenglas werden 0.5 mmol **4** bzw. **5** in 10 ml Ether mit 10 ml Wasser unterschichtet. Unter Rühren versetzt man mit kleinen Portionen KMnO₄, bis die violette Farbe der wäßrigen Lösung 1 min bestehen bleibt. Der Endpunkt der Reaktion wird anhand von DC-Tests (Dichlormethan/Ether, 10:1) kontrolliert. Die organische Phase wird sofort abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft (20°C, 15 Torr). Aus Dichlormethan/Petrolether (1:20, –78°C) erhält man farblose Kristalle des jeweiligen β -Lactams. Die Reaktion läßt sich anhand von ¹H-NMR-Spektren bequem verfolgen, wenn die Zersetzung in C₆D₆ durchgeführt wird. **9** und **10** können auch durch oxidative Zersetzung

der Reaktionsmischung aus **4**, **5** und **6** erhalten werden. Ein Ansatz mit 325 mg (1.00 mmol) **1**, 206 mg (2.00 mmol) **2c**, 4 h bei 100°C, ergibt nach Zersetzung in 20 ml Ether/Wasser (1:1) mit insgesamt ca. 1 g KMnO₄ ca. 340 mg eines gelblichen Öls (**9c**:**10c**/**10'c** = 1:2, laut ¹H-NMR und GC). Entsprechend erhält man bei Einsatz von **2b** ca. 140 mg eines blaßgelben Öls mit ähnlicher Isomerenzusammensetzung.

3-Ethoxy-1-methyl-4-(methylimino)-3-phenyl-2-azetidinon (9b) aus **4b** und **3-Ethoxy-1,3-diphenyl-4-(phenylimino)-2-azetidinon (9c)** aus **4c**: **4b** und **c** wurden in C₆D₆ oxidiert (s. o.). Die ¹H-NMR-Spektren der Lösung zeigen, daß die Umwandlung praktisch ohne Nebenreaktion abläuft. **9b** und **c** wurden durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit authentischem Material identifiziert⁷⁾.

9b: R_f = 0.2 (Petrolether/Dichlormethan, 1:2). – IR (Hexan): νC=O 1832 cm⁻¹ (20%), νC=N 1713 (100), 1697 (20).

9c: R_f = 0.6 (Petrolether/Dichlormethan, 1:1). – IR (Hexan): νC=O 1821 cm⁻¹ (30%), νC=N 1687 (100), 1678 (100). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 169.08 (s, C=O), 153.62 (s, C=N); 144.41, 134.82, 133.02 (je s, je *i*-C, C–C₆H₅ und 2 N–C₆H₅); 128.93, 128.58, 128.54, 126.57, 125.62, 124.99, 122.54, 119.83 (je d, 2:2:3:1:2:1:2:2, C-2–6, 3 C₆H₅); 97.87 [s, C(OEt)Ph], 62.88 (t, OCH₂), 14.90 (q, CH₃).

C₂₃H₂₀N₂O₂ (356.4) Ber. C 77.51 H 5.66 N 7.86
Gef. C 77.90 H 5.65 N 7.63

4-Ethoxy-1-methyl-3-(methylimino)-4-phenyl-2-azetidinon (10b) und **10'b** aus **5b** sowie **4-Ethoxy-1,4-diphenyl-3-(phenylimino)-2-azetidinon (10c)** und **10'c** aus **5c**: Die Umwandlung von **5** zu **10/10'** (s. o.) erfolgt glatt und praktisch quantitativ. Die Stereoisomeren **10b** und **10'b** bilden farblose nadel- bzw. kugelförmige Kristalle. Das *anti*-Isomere **10b** ist etwas polarer als das *syn*-Isomere **10'b** (R_f = 0.4 bzw. 0.6 in Petrolether/Ether, 1:2, Schmp. ca. 45 bzw. 55°C). In Lösung sind die Stereoisomeren jedoch nicht konfigurationsstabil und wandeln sich langsam in ca. 1:1-Gemische um.

10b (anti): ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 7.27 (2H, „d“, *o*-H, C₆H₅), 7.14 (3H, *m*, *m*- und *p*-H, C₆H₅), 3.30 und 3.15 (je 1H, diastereotope OCH₂), 2.91 (3H, *s*, =NCH₃), 2.40 (3H, *s*, NCH₃), 1.10 (3H, *t*, C–CH₃). – ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 168.17 (s, C=O), 160.24 (s, C=N), 134.80 (s, *i*-C, C₆H₅); 128.09, 127.76, 125.26 (je d, 1:2:2, C-2–6, C₆H₅); 96.79 [s, C(OEt)Ph], 58.46 (t, OCH₂), 38.32 (q, =NCH₃), 23.58 (q, NCH₃), 14.10 (q, C–CH₃). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 232 (M⁺, 4), 203 (2, M – Et), 191 (60, M – MeNC), 162 (58, 191 – Et), 134 (22, 162 – CO), 105 (100, 162 – MeNC).

10'b (syn): ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 7.31 (2H, „d“, *o*-H, C₆H₅), 7.15 (3H, *m*, *m*- und *p*-H, C₆H₅), 3.50 und 3.35 (je 1H, diastereotope OCH₂), 3.51 (3H, *s*, =NCH₃), 2.56 (3H, *s*, NCH₃), 1.13 (3H, *t*, C–CH₃). – ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 167.32 (s, C=O), 162.83 (s, C=N), 134.42 (s, *i*-C, C₆H₅); 128.26, 128.01, 125.10 (je d, 1:2:2, C-2–6, C₆H₅); 96.33 [s, C(OEt)Ph], 58.78 (t, OCH₂), 39.98 (q, =NCH₃), 23.39 (q, NCH₃), 14.23 (q, C–CH₃). – MS (70 eV): Wie **10b**.

10b/10'b (1:1): IR (Hexan): νC=O 1790 cm⁻¹ (100%), 1775 (100), νC=N 1766 (40), 1735 (40).

C₁₃H₁₆N₂O₂ (232.3) Ber. C 67.22 H 6.94 N 12.06
Gef. C 66.98 H 6.83 N 11.92

10c (anti): ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 7.42 (2H, „d“, *o*-H, C–C₆H₅), 7.35–6.70 [13H, *m*, (2–6)-H, 2 N–C₆H₅ und (3–5)-H, C–C₆H₅], 3.40 und 3.30 (je 1H, diastereotope OCH₂), 1.09 (3H, *t*, C–CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 164.65 (s, C=O), 157.09 (s, C=N); 144.44, 135.78, 134.75 (je *s*, je *i*-C, C–C₆H₅ und 2 N–C₆H₅); 129.00, 128.51, 128.42, 127.98, 127.76, 126.01, 125.55, 123.79, 117.56

(je d, 2:2:2:1:1:2:1:2:2, C-2–6, 3 C₆H₅); 99.84 [s, C(OEt)Ph], 59.18 (t, OCH₂), 14.76 (q, CH₃). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 356 (M⁺, 20), 327 (1, M – Et), 253 (2, M – PhNC), 225 (30, 253 – C₂H₄), 197 (10, 225 – CO), 180 (20), 105 (100).

10'c (syn): ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 7.59 (2H, „d“, *o*-H, C–C₆H₅), 7.35–6.70 [13H, *m*, (2–6)-H, 2 N–C₆H₅ und (3–5)-H, C–C₆H₅], 3.68 und 3.43 (je 1H, diastereotope OCH₂), 1.06 (3H, *t*, C–CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 164.30 (s, C=O), 161.27 (s, C=N); 143.54, 135.67, 135.41 (je *s*, je *i*-C, C–C₆H₅ und 2 N–C₆H₅); 128.98, 128.79, 128.42, 128.38, 127.90, 125.86, 125.43, 123.60, 117.35 (je d, 2:1:2:2:1:2:1:2:2, C-2–6, 3 C₆H₅); 97.84 [s, C(OEt)Ph], 59.98 (t, OCH₂), 14.51 (q, CH₃). – MS (70 eV): Wie **10c**.

10c/10'c (ca. 1:1): IR (Hexan): νC=O 1776 cm⁻¹ (50%), 1759 (100), νC=N 1734 (20), 1699 (30).

C₂₃H₂₀N₂O₂ (356.4) Ber. C 77.51 H 5.66 N 7.86
Gef. C 76.95 H 5.68 N 7.78

Dicarbonyl[3-ethoxy-4-(methylimino)-1,3-diphenyl-2-azetidinyliden]/(methylcyclopentadienyl)mangan (**4d**), Dicarbonyl[4-ethoxy-1-methyl-4-phenyl-3-(phenylimino)-2-azetidinyliden]/(methylcyclopentadienyl)mangan (**5d**): 428 mg (1.00 mmol) **3c** [hergestellt aus 325 mg (1.00 mmol) **1** und 103 mg (1.00 mmol) **2c** in 4 ml trockenem Toluol, s. o.] werden in einem luftdicht verschraubten 5-ml-Glasgefäß mit 41 mg (1.00 mmol) **2b** 4 h auf 100°C erwärmt. Man chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm, Dichlormethan/Petrolether, 1:4). Aus der ersten orangen Fraktion (R_f = 0.4) kristallisieren bei –78°C 30 mg (13%) **6b**. Die Mutterlauge enthält 30 mg (6%) **5d** als 1:1-Gemisch mit **6b**. Dieses wurde ohne Trennung durch Bildung von Differenzspektren analysiert. Eine rote Zwischenfraktion (R_f = 0.3, ca. 5 mg) wird verworfen. Mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) erhält man eine gelbe Zwischenfraktion mit 45 mg (8%) **4c** (R_f = 0.3). Mit Dichlormethan eluiert man **4d** (210 mg, 78%, gelbes Öl, R_f = 0.1 in Dichlormethan/Petrolether, 1:4). Mit Ether/Dichlormethan lassen sich ca. 40 mg polares Öl eluieren, das nicht weiter untersucht wurde.

4d: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂, 1:1): δ = 7.58, 7.3–7.1 (4:6H, je *m*, 2 C₆H₅); 4.57 und 4.08 (je 1H, je *m*, 2,5-H, MeCp), 4.50 und 4.34 (je 1H, je *m*, 3,4-H, MeCp), 3.91 und 3.54 (je 1H, diastereotope OCH₂), 2.75 (3H, *s*, =NCH₃), 1.57 (3H, *s*, CH₃, MeCp), 1.30 (3H, *t*, CH₃, Et). – ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂, 1:1): δ = 301.40 (s, Mn=C), 231.99 [s, (CO)₂Mn], 159.50 (s, dynamisch verbreitert bei 25°C, bei „Gated decoupling“ erfolgt zusätzlich Verbreiterung um 6–8 Hz, C=N); 138.21, 136.72, je *s*, je *i*-C, N–C₆H₅ und –C₆H₅); 129.18, 128.23, 127.52, 126.30, 125.05 (je d, 2:2:2:2:2, 2 C₆H₅); 102.67 (s, bei „Gated decoupling“ erfolgt Aufspaltung in Quartett, ³J = 6.6 Hz, *i*-C, MeCp), 98.36 [s, C(OEt)Ph]; 85.80, 85.30 (1:3, je d, C-2–5, MeCp); 61.05 (t, OCH₂), 34.55 (q, =NCH₃), 15.05 (q, CH₃, Et), 13.58 (q, CH₃, MeCp). – IR (Hexan): νC≡O 1962 cm⁻¹ (90%), 1902 (100); νC=N 1730 (20), 1707 (2). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 468 (M⁺, 3), 412 (0.5, M – 2CO), 371 (4, 412 – MeNC), 293 [24, M – MeN=C=C(OEt)Ph], 268 (30, 371 – PhNC), 237 [58, 412 – MeN=C=C(OEt)Ph], 175 [36, MeN=C=C(OEt)Ph], 134 (64), 105 (100).

5d: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂, 1:1): δ = 7.23 (2H, „d“, *o*-H, C₆H₅), 7.09 (3H, *m*, *m*- und *p*-H, C₆H₅), 6.95 (2H, „t“, *m*-H, C₆H₅), 6.87 (1H, „t“, *p*-H, C₆H₅), 6.73 (2H, „d“, *o*-H, C₆H₅); 5.15, 5.11, 4.93 und 4.32 [je 1H, je *m*, (2–4)-H, MeCp], 3.38 und 3.28 (je 1H, diastereotope OCH₂), 3.01 (3H, *s*, =NCH₃), 1.91 (3H, *s*, CH₃, MeCp), 1.05 (3H, *t*, CH₃, Et). – ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂, 1:1): δ = 277.68 (s, Mn=C), 232.81 und 232.65 [je *s*, (CO)₂Mn], 165.71 (s, C=N), 134.70 (s, *i*-C, C–C₆H₅), 145.25 (s, *i*-C, N–C₆H₅); 128.81, 128.40, 128.33, 125.93, 122.77 (2:1:2:3:2, 2 C₆H₅); 109.22 [s, C(OEt)Ph],

101.87 (s, *i*-C, MeCp); 85.02, 84.85, 84.57, 84.50 (je d, C-2-4, MeCp); 60.26 (t, OCH₂), 14.89 (q, CH₃, Et), 14.11 (q, CH₃, MeCp). — IR (Hexan): $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 1944 cm⁻¹ (80%), 1884 (100), $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1700 (3). — MS (70 eV): m/z (%) = 468 (M⁺, 16), 412 (16, M - 2CO), 371 (8, 412 - MeNC), 291 (38), 268 (20, 371 - PhNC), 237 [32, PhN=C=C(OEt)Ph], 175 [52, 412 - PhN=C=C(OEt)Ph], 134 [82, 268 - C(OEt)Ph], 55 (100).

Dicarbonyl[3-ethoxy-1-methyl-3-phenyl-4-(phenylimino)-2-azetidinyliiden](methylcyclopentadienyl)mangan (**4e**), Dicarbonyl[4-ethoxy-3-(methylimino)-1,4-diphenyl-2-azetidinyliiden](methylcyclopentadienyl)mangan (**5e**): 366 mg (1.00 mmol) **3b** [hergestellt aus 325 mg (1.00 mmol) **1** und 41 mg (1.00 mmol) **2b** in 4 ml trockenem Toluol, s. o.] werden in einem luftdicht verschraubten 5-ml-Glasgefäß mit 103 mg (1.00 mmol) **2c** 4 h auf 100°C erwärmt. Man chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm, Dichlormethan/Petrolether, 1:4). Nach einem gelben Vorlauf mit **6c** (60 mg, 20%, gelbes Öl, s. o.) und einer geringen Zwischenfraktion erhält man mit Petrolether/Dichlormethan (7:3) **5e** (80 mg, 17%, rotes Öl, $R_f = 0.5$ in Petrolether/Dichlormethan, 1:1). Mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) läßt sich nach einer gelben Zwischenfraktion (8 mg kristalliner Metallkomplex, $R_f = 0.45$ in Petrolether/Dichlormethan, 1:1) **4e** (75 mg, 16%, gelbes Öl, $R_f = 0.4$ in Petrolether/Dichlormethan, 1:1) eluieren; mit Dichlormethan anschließend zwei weitere gelbe Verbindungen (20 mg bzw. 9 mg) unbekannter Zusammensetzung.

4e: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂, 1:1): $\delta = 7.38$ und $7.1-6.8$ (2:8H, „d“ bzw. m, 2 C₆H₅), 4.64 und 4.09 (je 1H, je m, 2,5-H, MeCp), 4.48 und 4.34 (je 1H, je m, 3,4-H, MeCp), 3.67 und 3.33 (je 1H, diastereotope OCH₂), 3.48 (3H, s, =NCH₃), 1.55 (3H, s, CH₃, MeCp), 1.07 (3H, t, CH₃, Et). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂, 1:1): $\delta = 300.15$ (s, Mn=C), 231.57 [s, (CO)₂Mn], 157.57 (s, C=N), 143.85 (s, *i*-C, =NC₆H₅); 137.52, 136.72 (je s, je *i*-C, N-C₆H₅ und C-C₆H₅); 128.41, 128.14, 127.69, 125.06, 124.46, 123.30 (je d, 2:2:1:2:1:2, 2 C₆H₅), 102.70 (s, *i*-C, MeCp), 100.36 [s, C(OEt)Ph]; 85.87, 85.26, 84.84 (1:1:2, je d, C-2-5, MeCp); 61.07 (t, OCH₂), 29.57 [q, N(Ring)-CH₃], 15.02 (q, CH₃, Et), 13.47 (q, CH₃, MeCp). — IR (Hexan): $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 1956 cm⁻¹ (95%), 1902 (100); $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1707 (10), 1693 (20). — MS (70 eV): m/z (%) = 468 (M⁺, 0.3), 412 (0.2, M - 2CO), 337 (16), 237 [20, PhN=C=C(OEt)Ph], 231 [10, M - PhN=C=C(OEt)Ph], 175 [30, 412 - PhN=C=C(OEt)Ph], 134 (36, 175 - MeNC), 105 (100).

5e: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂, 1:1): $\delta = 7.48$, 7.05, 6.91 (4:5:1, je m, 2 C₆H₅); 5.10, 5.07, 4.83 [1:1:2, je m, (2-4)-H, MeCp]; 2.90 (3H, s, =NCH₃), 3.70 und 3.38 (je 1H, diastereotope OCH₂), 1.84 (3H, s, CH₃, MeCp), 1.12 (3H, t, CH₃, Et). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂, 1:1): $\delta = 280.40$ (s, Mn=C), 233.84 und 233.67 [je s, (CO)₂Mn], 168.48 (s, C=N, bei „Gated decoupling“ erfolgt Aufspaltung in Quartett, ³J = 7.2 Hz), 138.70 (s, *i*-C, C-C₆H₅), 135.89 (s, *i*-C, N-C₆H₅); 129.14, 129.07, 128.92, 127.60, 126.26, 123.73 (1:2:2:1:2:2, 2 C₆H₅); 110.55 [s, C(OEt)Ph], 102.48 (s, *i*-C, MeCp); 85.78, 85.62 (1:3, je d, C-2-4, MeCp); 60.60 (t, OCH₂), 15.10 (q, CH₃, Et), 14.18 (q, CH₃, MeCp). — IR (Hexan): $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 1952 cm⁻¹ (90%), 1894 (100); 1865 (2), $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1709 (5). — MS (70 eV): m/z (%) = 468 (M⁺, 1), 412 (4, M - 2CO), 268 (12, 412 - MeNC - PhNC), 237 [26, 412 - MeN=C=C(OEt)Ph], 134 [40, 268 - C(OEt)Ph], 105 (100).

CAS-Registry-Nummern

1: 113220-43-2 / **3b**: 113220-44-3 / **3c**: 113220-45-4 / **4b**: 113220-46-5 / **4c**: 113220-48-7 / **4d**: 113220-52-3 / **4e**: 113220-54-5 / **5b**: 113220-47-6 / **5c**: 113220-49-8 / **5d**: 113220-53-4 / **5e**: 113220-55-6 / **6a**: 113220-51-2 / **6b**: 53418-99-8 / **6c**: 113220-50-1 / **8a**: 54709-70-5 / **9b**: 113250-00-3 / **9c**: 113250-01-4 / **10b**: 113250-02-5 / **10c**: 113250-04-7 / **10'b**: 113250-03-6 / **10'c**: 113250-05-8 / MeN⁺≡C⁻: 593-75-9 / PhN⁺≡C⁻: 931-54-4 / Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan: 12108-13-3

- ¹⁾ 27. Mitteilung: R. Aumann, E. Kuckert, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1939.
- ²⁾ Übersichtsartikel: R. Aumann, in *Organometallics in Organic Synthesis* (A. De Meijere, H. tom Dieck, Eds.), p. 69, Springer Verlag, Heidelberg 1987.
- ³⁾ G. C. Kreiter, R. Aumann, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1223.
- ⁴⁾ R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3141.
- ⁵⁾ T. Mitsudo, H. Watanabe, Y. Komiya, Y. Watanabe, Y. Takagami, K. Nakatsu, K. Kinoshita, Y. Miyagawa, *J. Organomet. Chem.* **190** (1980) C 39.
- ⁶⁾ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3801.
- ⁷⁾ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1297.
- ⁸⁾ R. Aumann, E. Kuckert, C. Krüger, K. Angermund, *Angew. Chem.* **99** (1987) 587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 563.
- ⁹⁾ K. Weiß, E. O. Fischer, J. Müller, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3548.
- ¹⁰⁾ P. E. Hansen, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **14** (1981) 433.
- ¹¹⁾ R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **101** (1968) 954; U. Schubert, *Organometallics* **1** (1982) 1085.

[338/87]