

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 35¹⁾**(C-Amino)ketenimine, 2-Imidazolin-5-one und α -Aminosäureamide aus (Aminocarben)chromkomplexen und Isocyaniden**

Rudolf Aumann* und Heinrich Heinen

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

Eingegangen am 20. Dezember 1988

Key Words: C-(Alkylideneamino)ketene imines / Isocyanides, C=C coupling with aminocarbene ligands / (2-Azaallenyl)chromium complexes / 2-Imidazolin-5-ones / α -Amino acids

C-(Alkylidenamino)ketenimine (1,4-Diaza-1,2,4-pentatriene) **8** wurden durch C=C-Kupplung von Isocyaniden R^1-NC (**2**, $R^1 = t-C_4H_9, c-C_6H_{11}, CH_3$) mit dem (Alkylidenamino)carben (= 2-Azaallenyl)-Ligand von $(CO)_5Cr[C(C_6H_5)=N=C(C_6H_5)OCOC_6H_5]$ (**6**) erstmals hergestellt. Die Bereitschaft zur Insertion von **2** in M=C-Bindungen von Aminocarbenkomplexen hängt stark von den elektronischen Eigenschaften der Aminocarbenliganden ab. Elektronenreiche (Aminocarben)chromkomplexe, wie z. B. $(CO)_5Cr=C(NR_2)C_6H_5$ (**1**, R = H, CH₃), zeigen eine nur geringe Neigung zur Insertion von **2** und bilden bevorzugt *cis*-(R^1-NC)(CO)₄Cr=C(NR₂)C₆H₅ (**3**) unter Substitution von CO. Elektronenarme (Aminocarben)chromkomplexe hingegen, wie z. B. **6** (durch *N*-Benzoylierung von **1a** leicht zugänglich), zeigen ausschließlich Insertion zu **7**. Aus **7** wird spontan **8** freigesetzt durch Substitution mit einem zweiten Äquivalent **2**. Sperrige Isocyanide **2a, c** reagieren besonders einheitlich. Mit Methylisocyanid (**2c**) entsteht zusätzlich zu **8c** der [Bis(imino)dihydropyrrol]-chromkomplex **15** unter [4 + 1]-Cycloaddition von **2c** am Keteneninligand von **7c**. C-(Alkylidenamino)ketenimine **8** sind nach unserem Verfahren einfach zugänglich; sie isomerisieren jedoch leicht zu 2-Imidazolin-5-onen **10** und C-Amidoketenimininen **11**. An feuchtem Kieselgel entstehen aus **8** rasch α -Aminosäureamide **16** durch Hydrolyse unter Wanderung eines Benzoylrestes; aus **11** unter gleichen Bedingungen zusätzlich „normale“ α -Aminosäureamide **17**.

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 35¹⁾. – (C-Amino)Ketene Imines, 2-Imidazolin-5-ones, and α -Amino Acids from Aminocarbene Chromium Complexes and Isocyanides

C-(Alkylidenamino)ketene imines (1,4-diaza-1,2,4-pentatrienes) **8** are easily accessible by C=C coupling of isocyanides R^1-NC (**2**, $R^1 = t-C_4H_9, c-C_6H_{11}, CH_3$) with the (alkylideneamino)carbene (= 2-azaallenyl) ligand of $(CO)_5Cr[C(C_6H_5)=N=C(C_6H_5)OCOC_6H_5]$ (**6**). The tendency for an insertion of **2** into M=C bonds of aminocarbene complexes strongly depends on the electronic character of the aminocarbene ligand. Electron-rich aminocarbene chromium complexes like $(CO)_5Cr=C(NR_2)C_6H_5$ (**1**, R = H, CH₃), show only little tendency for an insertion but mainly give *cis*-(R^1-NC)(CO)₄Cr=C(NR₂)C₆H₅ (**3**) by substitution of CO. Electron-poor aminocarbene complexes like **6** (readily available on *N*-benzoylation of **1a**) undergo a facile insertion of **2** into the M=C bond with smooth formation of **7**. From **7** ketene imine **8** is spontaneously disengaged by a second equivalent of **2**. The reaction works especially well with bulky isocyanides **2a, b**. In the case of methyl isocyanide (**2c**) a [bis(imino)dihydropyrrol]chromium complex **15** is obtained as a minor product besides **8c**. **15** results from a [4 + 1] cycloaddition of **2c** at the ketene imine ligand of **7c**. C-(Alkylideneamino)ketene imines **8** are easily accessible by our method. They prove to be very thermolabile in solution and spontaneously isomerize to give 2-imidazolin-5-ones **10** and C-amidoketene imines **11**. Under the influence of wet silica gel ketene imine derivatives **8** rapidly form α -amino acid amides **16** by hydrolysis with concomitant migration of a benzoyl group. Under the same conditions **11** also gives the "normal" α -amino acid amides **17**.

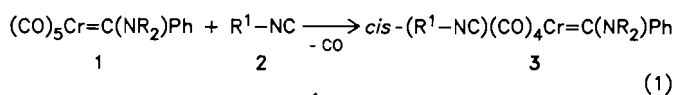
Reaktionen von Aminocarben-Komplexen mit Isocyaniden

Wir fanden, daß Isocyanide an M=C-Bindungen angelagert und in diese inseriert werden unter Ausbildung von Keteneninliganden²⁾. Diese vorher nicht bekannte C=C-Kupplung von Isocyaniden mit M=C-Liganden ist sehr variabel bezüglich der Metallreste, der Carbenliganden und der Isocyanide³⁾. Ihre Anwendung auf Heterocarben-Komplexe ist besonders vorteilhaft, da hierdurch Ketenimine mit Sauerstoff³⁾, Schwefel^{3,4)} und Phosphorsubstituenten⁵⁾ am Kohlenstoff zugänglich werden. Diese stellen durch latente Carbonyl-, Thiocarbonyl- und Ylidfunktionen vielfältig einsetzbare Synthesebausteine³⁾ dar. Wir haben unser Verfahren jetzt auf Aminocarbenkomplexe übertragen, um daraus

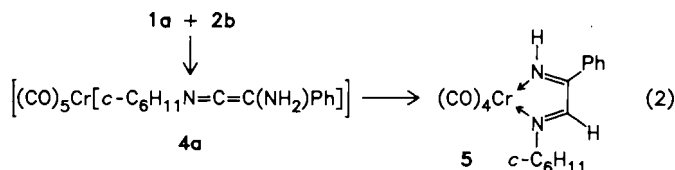
Ketenimine mit Stickstoffsubstituenten am (terminalen) Kohlenstoff herzustellen. Diese sind für Cycloadditionen zu Heterocyclen und als prochirale Synthesebausteine, z. B. von α -Aminosäuren, interessant.

Wir berichten nun erstmals über die erfolgreiche Synthese von C-(Alkylidenamino)- und C-Amidoketenimininen aus Aminocarbenkomplexen und Isocyaniden. Elektronenreiche (Aminocarben)chromkomplexe vom Typ **1** sind als Ausgangsmaterialien hierfür allerdings wenig geeignet, da deren M=C-Bindungen eine nur geringe Aktivität hinsichtlich der Insertion von **2** aufweisen und daher bevorzugt Substitution von CO-Liganden eintritt. So liefert **1a** mit Cyclohexylisocyanid (**2b**, $R^1 = c-C_6H_{11}$) bei 70°C in 2–3 h hauptsächlich

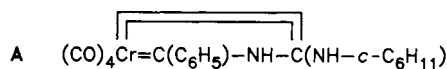
3a [Gl. (1)] neben wenig (tiefblauem) 1,4-Diazabutadienkomplex **5**, der sich u. E. durch metallinduzierte 1,3-Wasserstoffwanderung³⁾ aus dem intermediären Keteniminkomplex **4a** ableitet [Gl. (2)].



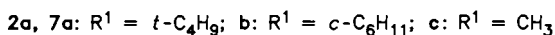
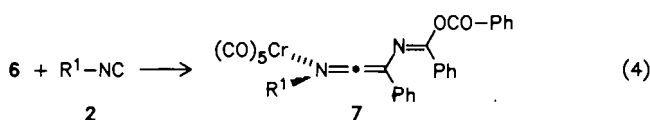
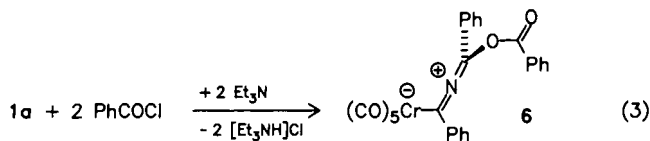
Nebenreaktion:



Die Strukturzuordnung von **3a** basiert auf ¹³C-NMR- $[\delta(\text{Cr}=\text{C}) = 292.7$ (**3a**), 282.9 (**1a**)⁶⁾; 280.7 (**3b**), 270.6 (**1b**)⁷⁾; $\delta(\text{Cr}=\text{CNR}^1) = 168.0$ (**3a**) und IR-Daten [$\nu(\text{NH}_2) = 3429.4$ cm⁻¹ (antisymm.), 3323.3 (symm.), 3259.7 (asso.) (**3a**); 3442.9 , 3342.6 , 3266.6 (**1a**); **3a**: $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2139.1$ cm⁻¹]. Eine Insertion von **2** in NH-Bindungen von **1a** zum Chelatkomplex **A** (vgl. Lit.⁸⁾) wurde nicht beobachtet.



Im Gegensatz zu **1** gelingt am 2-Azaallenylkomplex **6** (einem elektronenarmen [(Benzoylamino)carben]chrom-Komplex) der Aufbau von C-Aminoketenimin-Liganden bei Umsetzung mit **2**. Komplex **6** ist aus **1a** durch zweifache Benzoylierung mit Benzoylchlorid/Et₃N⁹⁾ leicht zugänglich. Der zweite Benzoylrest wird dabei nicht am Stickstoff der Aminofunktion, sondern am Sauerstoff der zuerst eingetretenen Benzoylgruppe gebunden [Gl. (3)]. Auf diese Weise entsteht ein fast linearer⁹⁾ 2-Azaallenylligand, der eine (vergleichen mit **1**) elektronenarme M=C-Bindung aufweist.

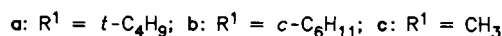
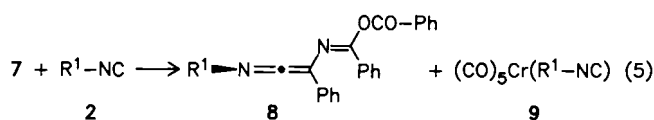


6 addiert Isocyanide **2** unter Insertion in die M=C-Bindung zu Keteniminkomplexen **7**³⁾ [Gl. (4)] schon bei 0°C¹⁰⁾. Diese reagieren rasch mit weiterem **2**³⁾. Die Addition von **2** an **7** erfolgt rascher als an **6**, so daß bei Umsetzung von **6**

mit **2** im Verhältnis 1:1 letztlich nur ein halbes Äquivalent **6** verbraucht wird.

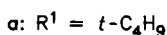
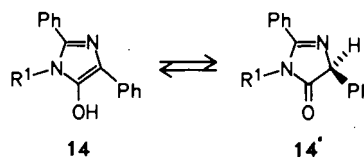
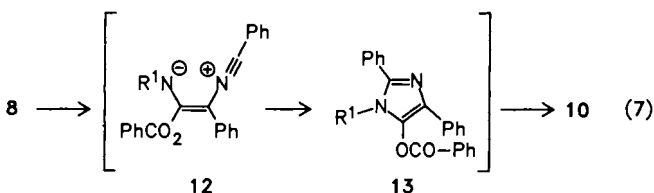
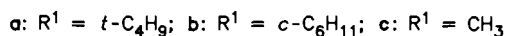
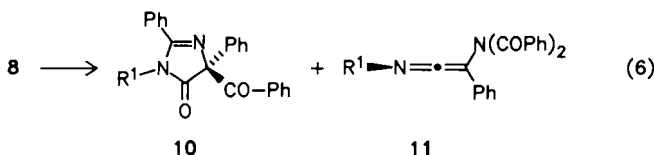
C-(Alkylidenamino)ketenimine **8** aus Keteniminkomplexen **7**

Die Reaktion von Isocyaniden mit Keteniminkomplexen kann abhängig von Metall und Liganden³⁾ zu sehr unterschiedlichen Produkten führen. In vorliegendem Fall entstehen aus **2** und **7** einheitlich C-(Alkylidenamino)ketenimine **8** [Gl. (5)] und Isocyanidkomplexe **9** durch Ligandenverdrängung. Mit sperrigen Isocyaniden **2a, b** verläuft diese Reaktion besonders glatt³⁾ zu **8a** (92%) bzw. **8b** (95%). Mit Methylisocyanid (**2c**) hingegen tritt in Konkurrenz zur Bildung von **8c** die Addition von **2c** am Keteniminligand zum Bis(imino)dihydropyrrol-Komplex **15** ein [Gl. (8)].



Thermische Isomerisierung von **8** zu 2-Imidazolin-5-onen **10** und C-Amidoketeniminen **11**

C-(Alkylidenamino)ketenimine **8a–c** lassen sich nach unserem (sehr schonenden) Verfahren leicht herstellen und kristallin isolieren. Die Verbindungen sind farblos, werden an Licht bei Luftwirkung allerdings rasch gelb und erweisen sich vor allem in Lösung (auf Grund ihrer mobilen Benzoylreste) als thermolabil und (auf Grund der Ketenimineinheit) als sehr hydrolyseempfindlich. Spektroskopische Untersuchungen von **8** müssen mit in der Kälte frisch bereiteten Proben durchgeführt werden, da Lösungen von **8** bei 25°C schon nach kurzer Zeit beträchtliche Anteile an Isomerisierungsprodukten **10** und **11** enthalten [Gl. (6)]. Die Synthese von **8** wird mit Vorteil in heterogener Phase durchgeführt. Dazu wird eine Suspension von feingepulvertem **6** in Pe-



trolether mit **2** umgesetzt. Es bildet sich schon nach wenigen Minuten eine Suspension von farblosem **8**. Komplex **9** befindet sich in der Mutterlauge und wird mit dieser dekantiert. Zur Gewinnung von **10** und **11** erwärmt man Lösungen von **8** in Benzol oder Chloroform (ca. 30 min, 70°C). Das Produktverhältnis von **10** zu **11** ist bei 70°C laut ¹H-NMR-Spektren mindestens 1 Stunde konstant.

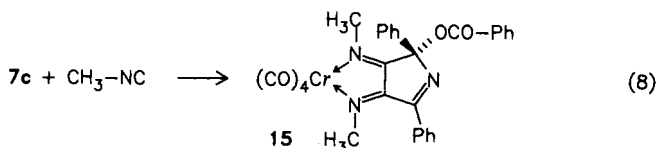
Die thermische Umwandlung von **8** [Gl. (6)] läßt sich anhand von IR-Spektren [$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C})$ - und $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden] gut verfolgen. **11** entsteht dabei offensichtlich durch 1,3-(*O,N*)-Umlagerung des Benzoylrestes. Die Umwandlung von **8** in **10** verläuft dazu parallel. Sie ist zweifellos mehrstufig und wird wahrscheinlich durch eine (intermolekulare) Übertragung des Benzoatrestes auf den zentralen Kohlenstoff der $\text{N}=\text{C}=\text{C}$ -Einheit zu **12** eingeleitet. **12** sollte dann (nach bekanntem Muster¹¹) unter 1,5-dipolarer Elektrocyclisierung ein Imidazol **13** bilden, das seinerseits unter 1,3-(*O,C*)-Wanderung des Benzoylrestes in **10**, die Endstufe dieser Isomerisierungskaskade, umlagert.

Die Strukturen der 2-Imidazolin-5-one **10a–c** folgen eindeutig aus den ¹³C-NMR- und IR-Daten (s. Experimenteller Teil, vgl. 1-Methyl-2,4,4-triphenyl-2-imidazolin-5-on¹²) sowie dem Fragmentierungsmuster des Fünfrings im Massenspektrum. Die Verbindungen lassen sich an Kieselgel unzersetzt chromatographieren, mit Ausnahme des *tert*-Butyl-derivates **10a**, das dabei zu **14a** hydrolysiert.

14a wurde kristallin isoliert. Die Verbindung weist einen mobilen Wasserstoff auf und liegt in Lösung in valenztautomerem Gleichgewicht mit **14'a**. Laut ¹³C-NMR- [$\delta(\text{C}=\text{OH}) = 166.3$] und IR-Spektren [$\nu(\text{OH}) = 3259 \text{ cm}^{-1}$] scheint **14a** dabei zu überwiegen.

Bis(imino)dihydropyrrole **15** durch [4 + 1]-Cycloaddition

In einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel haben wir dargelegt, daß Reaktionen von Keteniminkomplexen mit Isocyaniden sowohl vom Metallrest als auch den Substituenten am Keteniminligand sehr stark beeinflußt werden³. So führt z. B. die Umsetzung von (*C*-Alkenylketenimin)chrom-Komplexen mit **2c** unter [4 + 1]-Cycloaddition zu Bis(imino)cyclopenten-Komplexen¹³. Entsprechend beobachten wir bei Einwirkung von Methylisocyanid (**2c**) auf **7c** in Konkurrenz zur Verdrängung von **8c** die Bildung eines Bis(imino)dihydropyrrol-Komplexes **15** durch [4 + 1]-Cycloaddition von **2c** am *C*-(Alkyldenamino)ketenimin-Ligand.

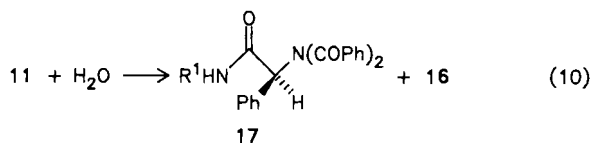
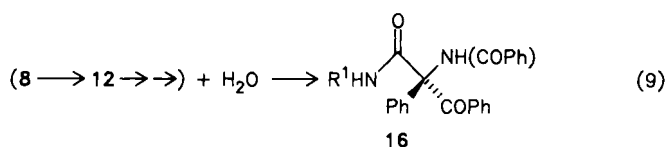


α -Aminosäureamide **16** und **17** durch Hydrolyse von **8** und **11**

C-(Alkyldenamino)ketenimine **8** bieten bezüglich ihres 1,2,4-Triencharakters interessante Möglichkeiten für Cycloadditionen. Weiterhin enthalten die Verbindungen ein pro-

chirales NCCN-Gerüst, das sich zum Aufbau biologisch relevanter Stoffe eignet.

Wir beschreiben hier exemplarisch Hydrolysen von **8** und **11**, die in beiden Fällen zu α -Aminosäureamiden **16** bzw. **17** führen. Die Hydrolyse von **8a–c** erfolgt schon unter sehr milden Bedingungen bei der Chromatographie an Kieselgel. Sie führt überraschenderweise durch gleichzeitige Wanderung einer Benzoylgruppe ausschließlich zu **16a–c**. Wir gehen davon aus, daß die Amide **16** über die Zwischenstufen **12** oder **13** bzw. durch deren (*O,C*)-Umlagerungsprodukte entstehen. Als Konsequenz hieraus sollte der Sauerstoff der $\text{R}^1\text{HN}-\text{CO}$ -Funktion aus der Benzoyl-, nicht jedoch extern aus Wasser stammen. Diese Hypothese wurde von uns nicht experimentell überprüft.



a: $\text{R}^1 = t\text{-C}_4\text{H}_9$; **b:** $\text{R}^1 = c\text{-C}_6\text{H}_{11}$; **c:** $\text{R}^1 = \text{CH}_3$

Im Gegensatz zu **8** führt die Hydrolyse der *C*-Amidoketenimine **11** zur Anlagerung von Wasser an die Ketenimineinheit unter Bildung von **17**. Daneben wird durch Wanderung einer Benzoylgruppe zu etwa gleichen Anteilen auch **16** gebildet.

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

Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. — ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Breitband-, DEPT- und „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. — Petroletherfraktion: Siedebereich 40–60°C. — R_f -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests. — **6** wurde nach Lit.⁹ hergestellt (Ausb. 92%, Lit.⁹ 62%).

cis-(α -Aminobenzyliden)tetracarbonyl(cyclohexylisocyanid)-chrom (**3a**) und Tetracarbonyl[2-(cyclohexylimino)-1-imino-1-phenylethan]chrom (**5**): Eine Lösung von 297 mg (1.00 mmol) $(\text{CO})_5\text{-Cr}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$ (**1a**)¹⁴ und 109 mg (1.00 mmol) *c*- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$ (**2b**) in 3 ml trockenem THF wird in einem 10-ml-Glasgefäß 3 h auf 70°C erwärmt. Die Lösung färbt sich unter leichter Gasentwicklung tiefblau. Anhand von DC-Tests (Petrolether/Dichlormethan 4:1) läßt sich zeigen, daß **1a** vollständig verbraucht ist. Die Lösung enthält geringe Anteile an (farblosem) **9b** ($R_f = 0.8$, s. u., ca. 20 mg, 7%) und (farblosem) *cis*-(*c*- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ ($R_f = 0.5$, Petrolether/Dichlormethan 4:1; ca. 10 mg, 3%, IR (Hexan): cm^{-1} (%),

2150.6 (8 breit) und 2112.0 (10 breit) [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$], 2013.7 (30), 1940.4 (50), 1926.9 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$], tiefblauem **5** ($R_f = 0.3$, Petrolether/Dichlormethan 4:1, 10 mg, 3%, ab 150°C Zers. unter Gasentwicklung) und orangefarbenem **3a** ($R_f = 0.1$, Petrolether/Dichlormethan 4:1; 110 mg, 30%, Schmp. 77°C).

3a: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): $\delta = 8.85$ und 8.13 (je 1H, s breit bei 25°C, scharf bei -40°C; eine 2J -Kopplung ist nicht erkennbar, da sie vermutlich sehr klein ist; NH_2), 7.40 [3H, m, (3-5)-H C_6H_5], 7.20 (2H, „d“, 2,6-H C_6H_5), 3.58 (1H, m, CHN); 1.70, 1.62, 1.54, 1.37 (2:2:2:4H, CH_2Cy). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 292.7$ ($\text{Cr}=\text{C}$), 228.5 und 223.5 (je *trans*-CO), 220.1 (2C, *cis*-CO), 168.0 ($\text{Cr}=\text{C}-\text{Nc}-\text{C}_6\text{H}_{11}$), 152.7 (C-1, C_6H_5); 128.3, 128.0, 122.1 (1:2:2C, C-2 bis -6 C_6H_5), 53.7 (CHN); 32.5, 24.9, 22.6 (2:1:2, 5 CH_2 $c-\text{C}_6\text{H}_{11}$). – IR (Film): cm^{-1} (%), 3429.4 (5), 3323.3 (5), 3259.7 breit (2) [$\nu(\text{N}-\text{H})$]; 2139 (20) [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$]; 2002.1 (30), 1894 (60), 1872 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]; 1637.6 (20) [$\delta(\text{N}-\text{H})$]. – MS (70 eV): m/z (%) = 378 (4) [M^\oplus], 350 (1), 322 (0.5), 294 (4) [$\text{M} - 3\text{CO}$], 266 (30) [$\text{M} - 4\text{CO}$], 210 (4), 184 (6), 157 (50) [266 – $c-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$], 105 (36), 104 (48), 103 (46), 86 (40), 84 (68), 67 (100).

5: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 10.70$ (1H, s breit, NH), 8.37 [1H, d, $^4J(1-\text{H},\text{NH}) = 2.5$ Hz, 1-H], 7.30–7.15 (5H, m, C_6H_5), 3.91 (1H, m, CHN); 1.95, 1.80, 1.40 (6:1:3H, je m, CH_2 $c-\text{C}_6\text{H}_{11}$). – IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2011.8 (30), 1934.6 (100), 1878.7 (40) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. – MS (70 eV): m/z (%) = 378 (4) [M^\oplus], 350 (1), 322 (0.5), 294 (8), 266 (44) [$\text{M} - 4\text{CO}$], 171 (54), 104 (40), 86 (70), 84 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{CrN}_2\text{O}_4$ (378.4) Ber. C 57.14 H 4.80 N 7.40

3a: Gef. C 57.16 H 4.65 N 7.30

5: Gef. C 57.47 H 4.79 N 7.26

cis-Tetracarbonyl[α -(dimethylamino)benzyliden]cyclohexylisocyanidchrom (**3b**): Eine Lösung von 325 mg (1.00 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}_6\text{H}_5$ (**1b**)¹⁴ und 109 mg (1.00 mmol) $c-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$ (**2b**) in 3 ml trockenem THF wird in einem 10-ml-Glasgefäß 2 h auf 70°C erwärmt. Im Gegensatz zur Umsetzung von **1a** (s. o.) bleibt die Lösung gelb. Anhand von DC-Tests (Petrolether/Dichlormethan 4:1) läßt sich zeigen, daß **1b** vollständig verbraucht ist. Aufarbeitung wie oben. Es entstehen (wenig) farbloses **9b** (s. o.), farbloses *cis*-($c-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$) $_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ (s. o.) und gelbes **3b** ($R_f = 0.2$, Petrolether/Dichlormethan 4:1, 150 mg, 37% Schmp. 88°C).

3b: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.18$, 6.97, 6.54 (2:1:2, „t“, „t“, „d“, C_6H_5), 3.80 und 2.73 (3:3, je s, je NCH_3), 3.32 (1H, m, CHN), 1.65–1.30 (10H, m, CH_2 Cy). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 280.7$ ($\text{Cr}=\text{C}$), 227.9 und 223.3 (je *trans*-CO), 219.9 (2C, *cis*-CO), 169.15 ($\text{Cr}=\text{C}-\text{Nc}-\text{C}_6\text{H}_{11}$), 152.8 (C-1, C_6H_5); 127.6, 124.6, 119.2 (2:1:2C, C-2 bis -6 C_6H_5), 53.6 (CHN); 50.3 und 44.5 (je NCH_3); 32.5, 25.1, 22.7 (2:1:2, 5 CH_2 $c-\text{C}_6\text{H}_{11}$). – IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2123.6 (5, breit) [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$]; 2002.0 (30), 1919.2 (60), 1907.6 Schulter (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. – IR (Film): 2146.8 (20) [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$]; 1992.5 (30), 1894.1 (60), 1863.2 (100), 1853.6 (100). – MS (70 eV): m/z (%) = 406 (4) [M^\oplus], 378 (1), 350 (0.5), 322 (0.5), 294 (4) [$\text{M} - 4\text{CO}$], 270 (2), 210 (4), 185 (40), [294 – $c-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$], 86 (60), 84 (100), 67 (80).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{CrN}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (406.4) Ber. C 59.11 H 5.46 N 6.89

Gef. C 58.98 H 5.52 N 6.98

2-[α -(Benzoyloxy)benzylidenamino]-*N*-tert-butyl-2-phenylethenimin (**8a**): 505 mg (1.00 mmol) 2-Azaallenylkomplex **6**⁹ werden in einem Achat-Mörser fein gepulvert und dann in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß in 2 ml trockenem Hexan angelöst. Unter lebhaftem Rühren tropft man dazu 166 mg (2.00 mmol) tert-Butylisocyanid in 2.5 ml Hexan (20°C, ca. 10 min). **6** wandelt sich dabei rasch in **8a** um (Farbaufhellung nach blaßgelb). Unter exakt eingehaltenen Reaktionsbedingungen entsteht zwischenzeitlich eine klare Lösung, aus der sich nach wenigen min **8a** kristallin

abscheidet. Man dekantiert und wäscht den Rückstand dreimal mit je 1 ml Hexan, wobei das Lösungsmittel jeweils durch Zentrifugieren abgetrennt wird. Ausb. 360 mg, 92%, farblose Kristalle aus Ether/Petrolether (1:3) bei -15°C, Schmp. 98°C, die sich an Luft/Licht rasch gelb färben. **8a** ist sehr thermolabil und hydrolyseempfindlich und wandelt sich beim Chromatographieren an Kieselgel rasch in **16a** um. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren müssen daher mit bei 0°C frisch bereiteten, gekühlten Proben aufgenommen werden. Aus der Mutterlauge des Reaktionsansatzes erhält man beim Eindampfen (20°C, 15 Torr) farblose Kristalle von $(\text{CO})_5\text{Cr}(t-\text{C}_4\text{H}_9\text{NC})$ (**9a**) (260 mg, 95%, identifiziert durch DC-Vergleich mit authentischem Material).

8a: $^1\text{H-NMR}$ (0°C, CDCl_3): $\delta = 8.21$, 7.90, 7.35 (je 2H, je „d“, je 2,6-H von 3 C_6H_5); 7.65, 7.50 (je 1H, je „t“, je 4-H von 3 C_6H_5); 7.55, 7.40, 7.34 (je 2H, je „t“, je 3,5-H von 3 C_6H_5); 1.16 (9H, s, $t-\text{C}_4\text{H}_9$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (-20°C, CDCl_3): $\delta = 179.86$ ($\text{N}=\text{C}=\text{C}$), 162.78 (OCO), 144.96 ($\text{N}=\text{C}-\text{O}$); 135.63, 132.43, 127.75 (je C-1 3 C_6H_5); 134.17, 130.34, 124.78 (je C-4 3 C_6H_5); 130.47, 128.66, 128.41, 126.75, 126.04, 122.90 (2:2:4:2:2, je C-2,3,5,6 3 C_6H_5); 86.26 ($\text{N}=\text{C}=\text{C}$), 63.04 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.86 (3C, je CH_3). – IR (Film): cm^{-1} (%), 1992.5 (100) [$\nu(\text{NCC})$], 1735.9 (50) [$\nu(\text{OCO})$]. – MS (70 eV): m/z (%) = 396 (0.2) [M^\oplus], 340 (2) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$], 297 (24) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9\text{NCO}$], 269 (14) [297 – CO], 235 (4) [340 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$], 218 (4), 166 (20) [269 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$], 165 (38) [269 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNH}$], 105 (100) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$].

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (396.5) Ber. C 78.76 H 6.10 N 7.07

Gef. C 79.00 H 6.10 N 7.09

2-[α -(Benzoyloxy)benzylidenamino]-*N*-cyclohexyl-2-phenylethenimin (**8b**): 505 mg (1.00 mmol) 2-Azaallenylkomplex **6**⁹ werden wie oben mit 218 mg (2.00 mmol) Cyclohexylisocyanid umgesetzt. Nach wenigen min ist die Reaktion beendet und die Mischung blaßgelb. Man dekantiert, wäscht den farblosen, kristallinen Bodenkörper dreimal mit je 1 ml Hexan, wobei das Lösungsmittel jeweils durch Zentrifugieren abgetrennt wird und erhält so (laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) fast reines **8b**. Ausb. 400 mg, 95%, farblose Kristalle aus Ether/Petrolether (1:3) bei -15°C, Schmp. 91°C, die sich an Luft/Licht rasch gelb färben. **8b** ist sehr thermolabil und hydrolyseempfindlich und wandelt sich beim Chromatographieren an Kieselgel rasch in **16b** (s. u.) um. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren müssen daher mit in der Kälte (0°C) frisch bereiteten, gekühlten Proben aufgenommen werden. Aus der Mutterlauge des Reaktionsansatzes gewinnt man beim Eindampfen (20°C, 15 Torr) farblose Kristalle von $(\text{CO})_5\text{Cr}(c-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC})$ (**9b**) (280 mg, 93%, identifiziert durch DC-Vergleich mit authentischem Material; $R_f = 0.8$, Petrolether/Dichlormethan 4:1).

8b: $^1\text{H-NMR}$ (0°C, CDCl_3): $\delta = 8.23$, 7.90, 7.55 (je 2H, je „d“, je 2,6-H von 3 C_6H_5); 7.67, 7.28, 7.12 (je 1H, je „t“, je 4-H von 3 C_6H_5); 3.17 (1H, m, NCH); 1.07, 1.22, 1.48, 1.59, 1.76 (2:2:1:3:2H, 5 CH_2 $c-\text{C}_6\text{H}_{11}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (-20°C, CDCl_3): $\delta = 181.58$ ($\text{N}=\text{C}=\text{C}$), 162.83 (OCO), 144.70 ($\text{N}=\text{C}-\text{O}$); 135.55, 132.43, 127.70 (je C-1 3 C_6H_5); 134.27, 130.39, 124.84 (je C-4 3 C_6H_5); 130.40, 128.76, 128.48, 128.42, 126.04, 123.08 (2:2:2:2:2:2, je C-2,3,5,6 3 C_6H_5); 85.45 ($\text{N}=\text{C}=\text{C}$), 62.98 (NCH); 33.44, 24.78 [2:3C, C(2-6) $c-\text{C}_6\text{H}_{11}$]. – IR (Film): cm^{-1} (%), 1996.3 (100) [$\nu(\text{NCC})$], 1732.1 (90) [$\nu(\text{OCO})$], 1647.2 (20) [$\nu(\text{C}=\text{N})$]. – MS (70 eV): m/z (%) = 422 (2) [M^\oplus], 340 (2) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{10}$], 318 (2), 297 (24) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCO}$], 269 (14) [297 – CO], 235 (4), 218 (4), 214 (8), 186 (10), 166 (20) [269 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$], 165 (38) [269 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNH}$], 105 (100) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$].

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (422.5) Ber. C 79.60 H 6.20 N 6.63

Gef. C 79.73 H 6.19 N 6.64

2-[α -(Benzoyloxy)benzylidenamino]-*N*-methyl-2-phenylethenimin (**8c**) und [5-(Benzoyloxy)-3,4-dihydro-3,4-bis(methylimino)-2,5-diphenyl-2H-pyrrol]tetracarboxylchrom (**15**): 505 mg (1.00 mmol) 2-Azaallenylkomplex **6**⁹ werden wie oben mit 82 mg (2.00 mmol) Methylisocyanid umgesetzt. Nach wenigen min ist die Reaktion beendet. Man erhält eine tiefblaue (= **15**) Lösung mit einem Bodenkörper aus hellen (= **8c**) und dunklen (= **15**) Kristallen. Nach 1 h bei 20°C dekantiert man, wäscht den Rückstand dreimal mit je 1 ml Hexan und trennt das Lösungsmittel jeweils durch Zentrifugieren ab. Der Bodenkörper (ca. 300 mg) besteht laut ¹H-NMR-Spektrum aus einem 6:1-Gemisch von **8c** und **15**. Der Anteil an **15** wird deutlich höher, wenn **2c** rasch zugetropft wird bzw. die Durchmischung des Ansatzes während der Umsetzung ungleichmäßig ist, so daß lokal ein Überschub an **2c** vorliegt. Aus Ether/Petrolether (1:3) bei -15°C erhält man große Kristalle von farblösem **8c** (Schmp. 91°C) und tiefblauem **15** (Schmp. ab 270°C unter Zers.), die per Hand getrennt werden. **8c** färbt sich an Luft/Licht rasch gelb, ist thermolabil und hydrolyseempfindlich und wandelt sich beim Chromatographieren an Kieselgel rasch in **16c** um. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **8c** müssen mit in der Kälte frisch bereiteten, gekühlten Proben aufgenommen werden. Aus der Mutterlauge des Reaktionsansatzes erhält man beim Eindampfen (20°C, 15 Torr) farblose Kristalle von (CO)₂Cr(CH₃NC) (**9c**) (212 mg, 91%), identifiziert durch DC-Vergleich mit authentischem Material.

8c: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.23, 7.90, 7.54 (je 2H, je „d“, je 2,6-H von 3 C₆H₅); 7.57, 7.54, 7.35 (je 2H, je „t“, je 3,5-H von 3 C₆H₅); 7.70, 7.42, 7.14 (je 1H, je „t“, je 4-H von 3 C₆H₅); 3.02 (3H, s, NCH₃). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 185.53 (N=C=C), 162.68 (OCO), 145.24 (N=C-O); 135.15, 132.30, 127.57 (je C-1 3 C₆H₅); 134.38, 130.55, 125.22 (je C-4 3 C₆H₅); 130.39, 128.87, 128.53, 128.44, 126.69, 123.58 (2:2:2:2:2:2, je C-2,3,5,6 3 C₆H₅); 84.58 (N=C=C), 39.57 (NCH₃). - IR (Film): cm⁻¹ (%), 2006.0 (100) [v(NCC)], 1735.9 (70) [v(OCO)], 1637.6 (20) [v(C=N)]. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 354 (0.2) [M⁺], 297 (24) [M - CH₃NCO], 269 (24) [297 - CO], 250 (6), 166 (40) [269 - C₆H₅CN], 165 (64) [269 - C₆H₅CNH], 105 (100) [C₆H₅CO].

C₂₃H₁₈N₂O₂ (354.4) Ber. C 77.95 H 5.12 N 7.96
Gef. C 77.64 H 5.12 N 7.82

15: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.11 (2H, „d“, 2,6-H COC₆H₅), 7.61 (1H, „t“, 4-H C₆H₅); 7.55-7.40 (12H, m, je 3- bis 5-H 2 C₆H₅); 4.00, 3.66 (je 3H, je NCH₃). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = ca. 218 [bei 25°C stark verbreitert, Cr(CO)₄]; 174.88, 166.06, 164.05, 163.35 (je 1 C, C-2 bis -4 und OCO); 134.63, 133.11, 128.35 (je 1 C, je C-1 bis -3 C₆H₅); 133.92, 130.67, 129.87, 129.76, 129.31, 128.58, 127.74, 125.48 (1:1:2:1:2:3:3:2 C, je C-2 bis -6 3 C₆H₅); 91.87 (C-5). - IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 2013.7 (90), 1938.5 (100), 1925.0 (90), 1880.6 (100) [v(C=O)]; IR (Film): 1728.2 [v(OCO)], 1630.1 (5) [v(C=N)]. - MS-FD: kein Molekülpeak; *m/z* = 273 [M - C₆H₅CO₂ - HCr(CO)₄].

C₂₉H₂₁CrN₃O₆ (559.5) Ber. C 62.26 H 3.78 N 7.51
Gef. C 62.46 H 3.85 N 7.55

4-Benzoyl-1-tert-butyl-2,4-diphenyl-2-imidazolin-5-on (**10a**), *N*-tert-Butyl-2-(dibenzoylamino)-2-phenylethenimin (**11a**), 1-tert-Butyl-5-hydroxy-2,4-diphenylimidazol (**14a**), 2-Benzoyl-2-(benzoylamino)-*N*-tert-butyl-2-phenylacetamid (**16a**) und *N*-tert-Butyl-2-(dibenzoylamino)-1-phenylacetamid (**17a**): 396 mg (1.00 mmol) **8a** werden in 3 ml trockenem Toluol in einem verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß auf 70°C erwärmt. Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich anhand der v(N=C=C)-Bande im IR-Spektrum leicht verfolgen. Nach ca. 30 min, 70°C ist **8a** laut ¹H-NMR-Spektrum glatt in ein ca. 5:1-Gemisch aus **10a** und **11a** umgewandelt. Im Gegensatz zu **10b,c** (s. u.) läßt sich **10a** durch Chromatographie an Kieselgel

(Säule 20 × 2 cm, Dichlormethan) nicht abtrennen, da es hierbei sehr rasch zu **14a** (R_f = 0.8, Dichlormethan, isolierte Ausb. 70 mg, 18%, Schmp. 115°C aus Petrolether/Dichlormethan 20:1, bei -20°C) hydrolysiert. **11a** wandelt sich an Kieselgel rasch in ein ca. 1:1-Gemisch aus **16a** und **17a** um (s. u.). Eine partielle Trennung von **10a** und **11a** läßt sich durch fraktionierende Kristallisation aus Ether/Petrolether (1:15) bei -20°C erreichen.

10a: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.15 und 7.60-7.20 (4:11H, je m, 3 C₆H₅); 1.38 (9H, s, *t*-C₄H₉). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 192.52 (4-COPh); 163.10, 150.88 (je 1 C, C-2,5); 138.70, 134.69, 126.45 (je C-1 3 C₆H₅); 132.53, 132.38, 130.73, 128.59, 128.47, 128.29, 128.18, 127.74, 126.52 (1:1:2:2:2:2:2:2:2, je C-2 bis -6 3 C₆H₅); 83.40 (C-4), 55.53 [C(CH₃)₃]. - IR (Film): cm⁻¹ (%), 1749.4 (70) [OCO], 1689.6 (70) [exo C=N], 1641.4 (100) [endo C=N]. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 396 (2) [M⁺], 354 (2), 297 (1), 251 (1) [M - C₆H₅CN], 249 (2) [M - C₆H₅CO], 165 (3), 146 (8), 118 (20), 105 (100).

11a: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.83, 7.48, 7.38 (4:2:4H; „d“, „t“, „t“, 2 COC₆H₅); 7.30, 7.15, 7.10 (2:2:1, „t“, „d“, „t“, N=CC₆H₅); 3.46, 1.30 (9H, s, *t*-C₄H₉). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 181.21 (N=C=C), 173.04 (2 OCO); 134.29 (2 C-1 COC₆H₅), 133.47 (C-1 NCC₆H₅); 128.89, 128.47, 128.32 (2:4:4 C, C-2 bis -6 2 COC₆H₅); 132.34, 125.28, 121.20 (2:1:2 C, C-2 bis -6 NCC₆H₅); 85.41 (N=C=C), 62.60 [C(CH₃)₃], 30.34 [C(CH₃)₃]. - IR (Film): cm⁻¹ (%), 2019.5 (100) [v(NCC)], 1699.3 und 1687.7 (je 80) [v(NCO)].

14a: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.04, 7.91 (je 2H, je „d“, je 2,6-H 2 C₆H₅); 7.50-7.40 (5H, m), 7.24 (1H, „t“, 4-H C₆H₅); 3.50 (1H, s breit, dynamisch gemittelt CH/OH-Signal), 1.34 (9H, s, C₄H₉). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 166.3 (C-5); 155.0, 147.6 (C-2 und C-4); 133.2, 132.9 (je C-1 C₆H₅); 129.4, 128.7, 128.6, 126.5, 125.7, 125.6 (1:2:2:1:2:2 C-2 bis -6 2 C₆H₅); Signale von CH-Gruppen bei 128.7, 127.6, 125.2 mit geringer Intensität wurden nicht zugeordnet; 54.1 [C(CH₃)₃], 30.2 (3 C, CH₃). - IR (Film): cm⁻¹ (%), 3259 (40) [v(OH)], 3600-3200 (20) breit, 1720 (10), 1633.7 (80) [v(C=N)]. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 292 (16) [M⁺], 236 (30) [M - C₄H₈], 208 (32) [236 - CO], 105 (100) [C₆H₅CO].

C₁₉H₂₀N₂O (292.4) Ber. C 78.05 H 6.89 N 9.58
Gef. C 77.97 H 6.76 N 9.38

16a: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.62 (1H, s, NHCOPh, H/D-Austausch mit D₂O/K₂CO₃); 7.84, 7.65, 7.60 (je 2H, je „d“, je 2,6-H 3 C₆H₅); 7.45-7.35 (9H, m, je 3- bis 5-H 3 C₆H₅); 6.36 (1H, d breit, NH-*t*-C₄H₉), 1.34 (9H, d, *t*-C₄H₉). - IR (Film): cm⁻¹ (%), 3400 bis 3200 [v(NH)], 1681.9 (100) und 1658.8 (98) [je Amid I], 1521.8 (60), 1512.2 (60), 1471.7 (90) [je Amid II]. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 414 (= M⁺) fehlt, 315 (5) [M - C₄H₉NCO, McLafferty], 292 (3) [M - C₆H₅CONH₂], 236 (10) [292 - C₄H₈], 210 (24) [315 - C₆H₅CO], 105 (100) [210 - C₆H₅CO].

17a: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.73 (2H, „d“, 2,6-H 1-C₆H₅), 7.50 bis 7.35 (7H, m, 3,4-H 1-C₆H₅ und je 2,6-H von 2 COC₆H₅); 7.18, 7.09 (2:4H, je „t“, 4-H, 3,5-H 2 COC₆H₅); 6.38 (1H, s, CH-Ph), 5.65 (1H, s breit, H/D-Austausch bei Behandlung mit D₂O/K₂CO₃, NH-CH₃), 1.32 (9H, s, *t*-C₄H₉). - IR (Film): cm⁻¹ (%), 3421.0 (20) [v(N-H) scharf], 3400-3350 (10) [v(N-H) breit], 1683.9 (90) und 1656.9 (100) [je Amid I], 1518.0 [Amid II]. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 414 (= M⁺) fehlt, 315 (3) [M - C₄H₉NCO, McLafferty], 297 (4), 292 (2) [M - C₆H₅CONH₂], 211 (6), 210 (10) [315 - C₆H₅CO], 165 (8), 105 (64) [C₆H₅CO], 57 (100).

4-Benzoyl-1-cyclohexyl-2,4-diphenyl-2-imidazolin-5-on (**10b**), *N*-Cyclohexyl-2-(dibenzoylamino)-2-phenylethenimin (**11b**), 2-Benzoyl-2-(benzoylamino)-*N*-cyclohexyl-2-phenylacetamid (**16b**) und *N*-Cyclohexyl-2-(dibenzoylamino)-2-phenylacetamid (**17b**): Eine Lösung von 422 mg (1.00 mmol) **8b** in 3 ml Toluol in einem verschraub-

baren 5-ml-Glasgefäß wird auf 70°C erwärmt. Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich anhand der $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C})$ -Bande im IR-Spektrum leicht verfolgen. Nach 40 min bei 70°C ist **8b** laut ¹H-NMR-Spektrum glatt in ein ca. 1:2-Gemisch aus **10b** und **11b** umgewandelt. Durch Chromatographie an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm) läßt sich mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) nach einem Vorlauf von **9b** ($R_f = 0.9$ Ether/Dichlormethan 1:20) **10b** abtrennen ($R_f = 0.8$ Ether/Dichlormethan 1:20, Schmp. 131°C aus Ether/Petrolether 1:15 bei -20°C, 60 mg, 14%). **11b** (Schmp. 120°C) hingegen hydrolysiert beim Chromatographieren rasch zu einem ca. 1:1-Gemisch aus **16b** und **17b** (s. u.), das zwei farblose Fraktionen bildet. **16b** ($R_f = 0.5$ Ether/Dichlormethan 1:20, farblose Kristalle, Schmp. 174°C aus Ether/Petrolether 1:15 bei -20°C, 125 mg, 34%) und **17b** ($R_f = 0.4$ Dichlormethan/Ether 20:1, farblose Kristalle, Schmp. 157°C aus Ether/Petrolether 1:15 bei -20°C, 125 mg, 34%). Eine Anreicherung von **11b** (>90%) im Produktgemisch läßt sich durch einmalige fraktionierende Kristallisation aus Ether/Petrolether (1:20) bei -20°C erreichen. Bei der Chromatographie von reinem **8b** an Kieselgel erhält man ausschließlich **16b**.

10b: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.10$ und $7.56-7.26$ (4:11H, je m, 3 C₆H₅), 3.71 und 1.86-1.30 (1:10H, je m, CHN und 5 CH₂ c-C₆H₁₁). - ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 192.16$ (C-2), 162.70 (OCO), 153.52 (C-3); 138.55, 134.57, 126.30 (je C-1 3 C₆H₅); 132.42, 132.51, 130.74, 128.50, 128.37, 128.18, 127.81, 127.72, 126.36 (1:1:2:2:2:2:2:2:2:2:2:2, je C-2 bis -6 3 C₆H₅); 82.68 (C-4), 57.71 (CHN); 33.34, 33.21, 25.66, 24.42, 24.28 (5 CH₂, c-C₆H₁₁). - IR (Film): cm⁻¹ (%), 1739.8 (70) [OCO], 1687.7 (70) [exo C=N], 1639.5 (100) [endo C=N]. - MS (70 eV): m/z (%) = 422 (1) [M⁺], 340 (3) [M - C₆H₁₀], 317 (2) [M - PhCO], 235 (6) [340 - PhCO], 214 (10) [317 - PhCN], 186 (18), 165 (10), 105 (100) [PhCO, 214 - c-C₆H₁₁-NC].

11b: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.83, 7.48, 7.38$ (4:2:4H; „d“, „t“, „t“, 2 COC₆H₅); 7.30, 7.15, 7.10 (2:2:1, „t“, „d“, „t“, N=CC₆H₅); 3.46 (1H, m, NCH); 1.90, 1.70, 1.53, 1.30 (2:2:2:4H, 5 CH₂ c-C₆H₁₁). - ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 182.63$ (N=C=C), 172.81 (2 OCO); 134.50 (2 C-1 COC₆H₅), 133.21 (C-1 NCC₆H₅); 128.89, 128.47, 128.32 (2:4:4 C, C-2 bis -6 2 COC₆H₅); 132.34, 125.17, 121.94 (2:1:2 C, C-2 bis -6 NCC₆H₅); 84.80 (N=C=C), 62.29 (NCH); 33.63, 24.33, 24.89 [2:2:1 C, C-2 bis -6 c-C₆H₁₁]. - IR (Film): cm⁻¹ (%), 2021.4 (100) [$\nu(\text{NCC})$], 1699.3 und 1687.7 (je 80) [$\nu(\text{NCO})$]. - MS (70 eV): m/z (%) = 422 (1) [M⁺], 340 (2) [M - C₆H₁₀], 318 (4) [M - C₆H₅CNH], 297 (8) [M - c-C₆H₁₁NCO, McLafferty], 269 (3) [297 - CO], 236 (3), 235 (3), 186 (8), 165 (20), 105 (100).

C₂₈H₂₆N₂O₂ (422.5) Ber. C 79.60 H 6.20 N 6.63

10b: Gef. C 79.26 H 6.26 N 6.72

11b: Gef. C 79.20 H 6.33 N 6.70

16b: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.62$ (1H, s, NHCOPh, H/D-Austausch mit D₂O/K₂CO₃); 7.83, 7.62, 7.50-7.30 (2:4:9H, „d“, m, m, 3 C₆H₅); 6.65 (1H, d breit, NH-Cy), 3.87 (1H, m, NCH); 1.90, 1.64, 1.40-1.10 (2:3:5H, 5 CH₂ c-C₆H₁₁). - ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 196.77$ (COPh); 166.65, 165.21 (1:1 C, je NCO); 137.89, 136.35, 133.44 (je 1 C: je C-1 C₆H₅); 132.00, 131.58, 129.33, 128.18, 127.71, 126.80 (1:1:5:4:2:2, je C-2 bis -6 3 C₆H₅); 73.01 (CO-C-CO), 49.35 (NCH); 32.89, 32.89, 25.13, 24.50, 24.30 (je 1 C, 5 CH₂ c-C₆H₁₁). - IR (Film): cm⁻¹ (%), 3383.3 und 3369.5 (je 20) [$\nu(\text{NH})$ scharf] und 3600-3200 (15) [$\nu(\text{NH})$ breit, nach Behandlung mit D₂O: 2507.5], 1672.3 (100) und 1660.7 (98) [je Amid I, nach Behandlung mit D₂O nur geringfügig geändert]; 1531.5 (60), 1504.5 (60), 1469.8 (90) [je Amid II, nach Behandlung mit D₂O: 1408.0]. - MS (70 eV): m/z (%) = 440 (= M⁺) fehlt, 335 (2) [M - COC₆H₅], 318 (16) [M - C₆H₅CONH₂], 315 (8), [M - c-C₆H₁₁NCO, McLafferty],

297 (4), 236 (20) [318 - C₆H₁₀], 210 (44) [315 - C₆H₅CO], 165 (4), 132 (16), 105 (100) [210 - C₆H₅CO].

17b: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.78$ und 7.40 (2:3H, „d“ und m, 2,6-H und 3- bis 5-H 1-C₆H₅); 7.39, 7.16, 7.06 (4:2:4H; „d“, „t“, „t“, 2,6-H, 4-H, 3,5-H von 2 COC₆H₅); 6.48 (1H, s, CH-Ph), 5.69 (1H, m breit, H/D-Austausch bei Behandlung mit D₂O/K₂CO₃, NH-c-C₆H₁₁); 1.91, 1.59, 1.31, 1.13 (2:3:2:3H, 5 CH₂ c-C₆H₁₁). - ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 173.81, 166.98$ [2:1 C, NHCO und N(CO-Ph)₂], 137.04 (2 C, je C-1 2 COPh), 135.54 (1 C, C-1 1-C₆H₅); 127.85, 128.58, 128.69, 128.90, 129.78, 131.36 (4:4:1:2:2:2 C, 3 C₆H₅); 65.15 (C-1), 48.51 (CHN c-C₆H₁₁); 32.59, 32.38, 25.15, 24.39 (1:1:1:2, 5 CH₂ c-C₆H₁₁). - IR (Film): cm⁻¹ (%), 3406.3 (20) [$\nu(\text{N-H})$ scharf], 3600-3200 (10) [$\nu(\text{N-H})$ breit], 1658.6 Schulter [Amid I], 1518.0 [Amid II]. - MS (70 eV): m/z (%) = 440 (= M⁺) fehlt, 318 (30) [M - C₆H₅CONH₂], 315 (20), [M - c-C₆H₁₁NCO, McLafferty], 297 (4), 236 (20) [318 - C₆H₁₀], 210 (74) [315 - C₆H₅CO], 193 (64) [318 - c-C₆H₁₁NCO], 105 (100) [210 - C₆H₅CO]. C₂₈H₂₈N₂O₃ (440.6) Ber. C 76.34 H 6.41 N 6.36

17b: Gef. C 76.15 H 6.57 N 6.33

16b: Gef. C 76.31 H 6.47 N 6.31

4-Benzoyl-1-methyl-2,4-diphenyl-2-imidazolin-5-on (**10c**), 2-(Dibenzoylamino)-N-methyl-2-phenylethenimin (**11c**), 2-Benzoyl-2-(benzoylamino)-N-methyl-2-phenylacetamid (**16c**) und 2-(Dibenzoylamino)-N-methyl-2-phenylacetamid (**17c**): Eine Lösung von 105 mg (0.30 mmol) **8c** (handverlesen!, s. o.) in 3 ml Toluol wird in einem verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß auf 70°C erwärmt. Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich anhand der $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C})$ -Bande im IR-Spektrum leicht verfolgen. Nach ca. 30 min bei 70°C ist **8c** laut ¹H-NMR-Spektrum glatt in ein ca. 1:2-Gemisch aus **10c** und **11c** umgewandelt. **10c** läßt sich wie oben chromatographisch abtrennen ($R_f = 0.7$ Ether/Dichlormethan 1:10, Schmp. 165°C aus Petrolether/Dichlormethan 20:1 bei -20°C), **11c** wandelt sich dabei in ein ca. 1:1-Gemisch aus **16c** ($R_f = 0.5$ Dichlormethan/Ether 20:1, farblose Kristalle, Schmp. 185°C aus Ether/Petrolether 1:15 bei -20°C, 20 mg, 16%) und **17c** ($R_f = 0.4$ Dichlormethan/Ether 20:1, farbloses Öl, leicht verunreinigt!, 20 mg, 16%). - Bei der Chromatographie von **8c** an Kieselgel erhält man ausschließlich **16c**.

10c: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.14$ und $7.55-7.3$ (4:11H, je m, 3 C₆H₅), 3.32 (3H, s, NCH₃). - ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 192.93$ (C-2), 162.71 (OCO), 157.09 (C-3); 138.25, 134.38, 126.21 (je C-1 3 C₆H₅); 132.72, 134.37, 128.76, 128.64, 128.33, 127.86, 126.12 (2:2:3:2:2:1:3 C, je C-2 bis -6 3 C₆H₅); 83.13 (C-4), 36.30 (NCH₃). - IR (Film): cm⁻¹ (%), 1745.6 (70) [OCO], 1685.8 (70) [exo C=N], 1639.5 (100) [endo C=N].

C₂₃H₁₈N₂O₂ (354.4) Ber. C 77.95 H 5.12 N 7.90

Gef. C 77.78 H 5.14 N 7.90

11c: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.81, 7.45, 7.38, 7.30, 7.15, 7.10$ (4:4:2:2:1H; „d“, je m, 3 C₆H₅); 3.20 (3H, s, NCH₃). - IR (Film): cm⁻¹ (%), 2033.0 (100) [$\nu(\text{NCC})$], 1693.0 und 1685.6 (je 80) [$\nu(\text{NCO})$].

16c: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.61$ (1H, s, NHCOPh, H/D-Austausch mit D₂O/K₂CO₃); 7.83, 7.65, 7.58 (je 2H, je „d“, je 2,6-H 3 C₆H₅); 7.49 (1H, „t“, 4-H C₆H₅), 7.40-7.30 (8H, m, 3,5-H 3 C₆H₅ und 4-H 2 C₆H₅), 7.01 (1H, q breit, NH-CH₃), 2.90 (3H, d, ³J = 4.7 Hz, NCH₃). - ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 196.46$ (COPh); 166.22, 165.41 (1:1 C, je NCO); 137.68, 136.13, 133.26 (je 1 C; je C-1 C₆H₅); 132.13, 131.70, 128.52, 128.35, 128.28, 128.19, 127.95, 127.73, 126.64 (1:1:2:2:2:2:1:2:2:2, je C-2 bis -6 3 C₆H₅); 72.69 (OC-C-CO), 26.88 (NCH₃). - IR (Film): cm⁻¹ (%), 3334.9 und 3263.5 (je 20) [$\nu(\text{NH})$ scharf] und 3500-3200 (15) [$\nu(\text{NH})$ breit], 1678.1 (100) und 1651.1 (90) [je Amid I]; 1535.3 (50), 1516.0 und 1475.5 [je Amid

II]. – MS (70 eV): m/z (%) = 372 (=M⁺) fehlt, 315 (2) [M – CH₃NCO, McLafferty], 297 (8) [315 – H₂O], 269 (4), 267 (1) [M – COC₆H₅], 210 (20) [297 – C₆H₅], 193 (4), 165 (14), 134 (10), 105 (100). C₂₃H₂₀N₂O₃ (372.4) Ber. C 74.18 H 5.41 N 7.52
Gef. C 74.12 H 5.46 N 7.52

17c: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.78 [2H, „d“, 2,6-H 1-C₆H₅], 7.50–7.35 (7H, m, 3,4-H 1-C₆H₅ und je 2,6-H von 2 COC₆H₅), 7.18, 7.09 (2:4H, je „t“, 4-H, 3,5-H 2 COC₆H₅); 6.46 (1H, s, CHPh), 5.86 (1H, q breit, H/D-Austausch bei Behandlung mit D₂O/K₂CO₃, NH–CH₃), 2.81 (3H, d, ³J = 4.8 Hz, NCH₃). – IR (Film): cm⁻¹ (%), 3441.0 (20) [ν(N–H) scharf], 3600–3200 (10) [ν(N–H) breit], 1656.8 Schulter [Amid I], 1527.6 [Amid II].

CAS-Registry-Nummern

1a: 32370-44-8 / **1b**: 30971-68-7 / **2a**: 7188-38-7 / **2b**: 931-53-3 / **2c**: 593-75-9 / **3a**: 83576-85-6 / **3b**: 119209-10-8 / **5**: 119209-09-5 / **6**: 117497-95-7 / **8a**: 119208-93-4 / **8b**: 119208-95-6 / **8c**: 119208-97-8 / **9a**: 37017-55-3 / **9b**: 19706-05-9 / **9c**: 33726-04-4 / **10a**: 119208-99-0 / **10b**: 119209-03-9 / **10c**: 119209-06-2 / **11a**: 119209-00-6 / **11b**: 119209-04-0 / **11c**: 119209-07-3 / **14a**: 119209-01-7 / **15**: 119209-11-9 / **16a**: 119208-94-5 / **16b**: 119208-96-7 / **16c**: 119208-98-9 / **17a**: 119209-02-8 / **17b**: 119209-05-1 / **17c**: 119209-08-4 / *cis*-(c-C₆H₁₁NC)₂Cr(CO)₄: 15227-70-0

- ¹⁾ 34. Mitteilung: R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **122** (1989) 365.
- ²⁾ R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **101** (1968) 954; C. G. Kreiter, R. Aumann, *ibid.* **111** (1978) 1223; R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *ibid.* **119** (1986) 3141.
- ³⁾ Übersichtsartikel: R. Aumann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1456.
- ⁴⁾ R. Aumann, J. Schröder, Publikation in Vorbereitung.
- ⁵⁾ ^{5a)} R. E. Cramer, K. Panchanatheswaran, J. W. Gilije, *Angew. Chem.* **96** (1984) 888, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 912. – ^{5b)} G. Erker, U. Korek, J. L. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 121.
- ⁶⁾ G. M. Bodner, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wuller, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 1071.
- ⁷⁾ E. O. Fischer, K. R. Schmid, W. Kalbfus, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **106** (1973) 3893.
- ⁸⁾ W. P. Fehlhammer, P. Hirschmann, A. Völkl, *J. Organomet. Chem.* **294** (1985) 251; W. P. Fehlhammer, P. Hirschmann, A. Mayr, *ibid.* **224** (1982) 153.
- ⁹⁾ R. Aumann, S. Althaus, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **122** (1989) 357.
- ¹⁰⁾ Vorläufige Experimente hierzu wurden von S. Althaus durchgeführt.
- ¹¹⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92** (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 947.
- ¹²⁾ J. Nyitrai, K. Lempert, *Tetrahedron* **25** (1969) 4265.
- ¹³⁾ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3801.
- ¹⁴⁾ U. Klabunde, E. O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 7141; E. O. Fischer, B. Heckel, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **28** (1971) 359.

[349/88]