

Pyrrole durch metallinduzierte [3 + 2]-Cycloaddition von 2-Azaallenyl- (= Iminocarben-)Komplexen unter Übertragung einer CNC-Einheit auf ein Alkin; ein Chromacyclopropen durch Cyclocarbonylierung eines 1-Aminoalkins

Rudolf Aumann^{a*}, Heinrich Heinen^a, Carl Krüger^b und Peter Betz^b

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

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim, Ruhr

Eingegangen am 4. August 1989

Key Words: 2-Azaallenyl chromium complexes / Pyrroles by [3 + 2] cycloadditions of CNC units / Umpolung of nitrile ylides, metal-induced / 1-Aminoalkynes, cyclocarbonylation / Chromacyclopropene

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 40¹⁾. – Pyrroles by Metal-Induced [3 + 2] Cycloadditions of 2-Azaallenyl (= Iminocarbene) Complexes with Transfer of a CNC Unit to Alkynes; a Chromacyclopropene Complex by Cyclocarbonylation of a 1-Aminoalkyne

The 2-azaallenyl (= iminocarbene) complex $L_nM-CR=N^+=CXR^1$ **1a** [$L_nM = Cr(CO)_5$, X = OEt, R = R¹ = Ph] adds to the polarized alkyne $Et_2N-C\equiv C-CH_3$ (**3**) to give a 2*H*-pyrrole complex **4** in a metal-induced [3 + 2] cycloaddition. On warming **4** yields the 2*H*-pyrrole **5**. Since the regiochemistry of the addition of the CNC unit is opposite to that of a nitrile ylide, we consider **1** as an Umpolung equivalent

($\overset{\ominus}{C}\equiv N-\overset{\oplus}{C}XR^1$) of a nitrile ylide ($\overset{\oplus}{R}C=\overset{\ominus}{N}-\overset{\oplus}{C}XR^1$). The 2*H*-pyrrole **5** is kinetically unstable and isomerizes smoothly to the 1*H*-pyrrole **7** under the influence of base by an intramolecular redox reaction. A novel (cyclopentadienyl)chromacyclopropene complex **8** resulting from a cyclocarbonylation of the iminoalkyne **3** is obtained as a minor side product. The structural data of **4** and **8** have been determined by X-ray analyses.

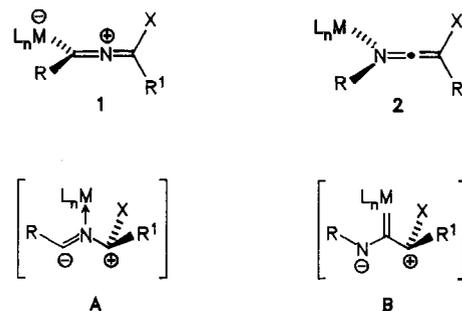
Templatreaktionen von Alkinen mit Carbenkomplexen sind in letzter Zeit häufig und mit Vorteil für organische Synthesen eingesetzt worden²⁾. Auffallend ist, daß hierzu fast ausschließlich Alkoxy-carbenchrom-Komplexe und nur sehr selten Aminocarben-Komplexe zum Einsatz kamen³⁾. Letztere wären speziell für die Darstellung von N-Heterocyclen interessant. Dem steht allerdings entgegen, daß Aminocarben-Komplexe im allgemeinen nicht so reaktionsfreudig sind wie Alkoxy-carben-Komplexe, da durch die π -Donorwirkung des Stickstoffs die Elektrophilie des Carbenkohlenstoffs reduziert ist. Durch Verwendung elektronarmer Aminocarbenkomplexe (sog. „Iminocarben“- oder „2-Azaallenyl“-Komplexe) konnten wir jetzt eine erhebliche Reaktivitätssteigerung erreichen.

Wir fanden, daß 2-Azaallenyl-(= Iminocarben-)Komplexe **1** wie 1,3-Dipole (Synthon A) unter Übertragung des CNC-Gerüsts auf ungesättigte organische Substrate reagieren. Mit Isocyaniden entstehen dabei 2-Imidazolin-5-one⁴⁾, mit Alkinen fünfgliedrige N-Heterocyclen. Die Reaktivität von **1** läßt sich durch fünf Parameter (Metall M, Liganden L, Substituenten R, R¹ und X) über einen weiten Bereich variieren.

Komplexe **1** sind leicht zugänglich⁵⁻⁷⁾ und erfüllen damit eine für Synthesebausteine wichtige Grundvoraussetzung. Sie sind isomer zu Ketenimin-Komplexen **2** (durch Insertion von Isocyaniden $R\dot{N}C$ in $M=C$ -Bindungen von Carbenkomplexen $L_nM=CXR^1$ ebenfalls leicht zugänglich⁸⁾ und

weisen hinsichtlich ihrer Reaktivität formal gewisse Ähnlichkeiten mit diesen auf. So reagieren sowohl **1** als auch **2** wie 1,3-Dipole (Synthon A bzw. B). Mit letzteren sind [3 + 2]-Cycloadditionen von NCC-Einheiten an polare Doppelbindungen $C=X$ (X = O, N, S) zu fünfgliedrigen N-Heterocyclen⁸⁾ möglich. Als Pendant hierzu beschreiben wir jetzt [3 + 2]-Cycloadditionen von **1** unter Übertragung von CNC-Liganden.

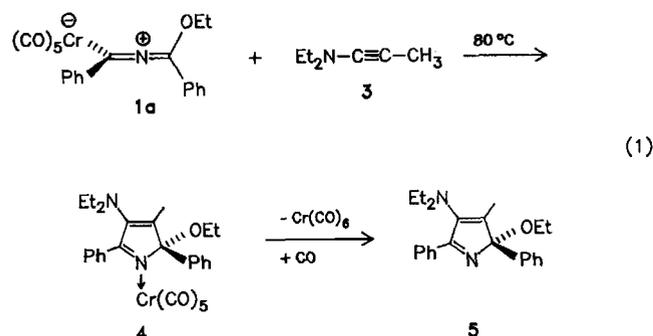
Schema 1. Formaler Vergleich der Reaktivität von 2-Azaallenyl- und Ketenimin-Komplexen **1** mit **2** durch Synthon A bzw. B



2*H*-Pyrrole **4** und **5** aus **1** und **3**

1a^{6,7)} bildet mit (überschüssigem) Alkin **3** in trockenem THF bei 80°C in 30 min ein 1:6-Gemisch (> 90%) aus dem

2*H*-Pyrrolkomplex **4** und dem 2*H*-Pyrrol **5** [Gl. (1)] (sowie einer geringen Menge an **8**, s. u.). Vorstufe von **5** ist **4**: Dieses wandelt sich beim Erwärmen [unter Abscheidung von Cr(CO)₆] oder bei Einwirkung von Pyridin [unter Bildung von Pyridin-Cr(CO)₅, *t*_{1/2}(20°C) = 18 h] vollständig in **5** um.



Die Strukturen der 2*H*-Pyrrole **4** und **5** wurden spektroskopisch ermittelt. Von **4** liegt auch eine Kristallstrukturanalyse vor (s. u.). Die chemische Verschiebung und das Aufspaltungsmuster der (diastereotopen) OCH₂-Gruppen von **4** ($\delta = 3.48$ und 3.25 , *q* von AB-System) und **5** ($\delta = 3.52$ und 3.36 , *q* von AB-System) zeigen, daß diese an chirale sp³-Kohlenstoffe gebunden sind. Die Resonanzsignale der (diastereotopen) *ortho*-Protonen [$\delta(2,6\text{-H}) = 8.15$ und 6.70] der 2-Phenylgruppe sind im Komplex **4** bei +20°C stark verbreitert, da eine freie Rotation dieser Gruppe durch den Raumbedarf des Cr(CO)₅-Restes verhindert wird. Bei -10°C beobachtet man das aus untere Grenzspektrum. In diesem ist eine deutliche Aufspaltung der Signale der (diastereotopen) NCH₂-Gruppen erkennbar. Daß der Metallrest über das freie Elektronenpaar am Ringstickstoff, nicht jedoch über die NEt₂-Gruppe gebunden ist, folgern wir aus der auffallend starken Tieffeldverschiebung des C-5-Signals in **5** und der gleichsinnigen, jedoch nur geringen Verschiebung der Resonanzsignale der NCH₂-Gruppen. Eine Koordination der NEt₂-Einheit würde eine deutliche Hochfeldverschiebung letzterer Signale bewirken.

Tab. 1. Vergleich der chemischen Verschiebungen charakteristischer Kohlenstoffresonanzsignale von **4** und **5**

	$\delta(\text{C-4})$	$\delta(\text{C-5})$	$\delta(\text{NCH}_2)$
4 :	148.53	188.26	46.67
5 :	145.48	173.91	45.44

Kristallstruktur von **4**

Die Molekülstruktur von **4** ist in Abb. 1 dargestellt. Ausgewählte Abstände und Winkel von **4** sind in Tab. 2 angegeben, fraktionale Atomkoordinaten mit thermischen Parametern in Tab. 3. Tab. 4 gibt eine Zusammenfassung der experimentellen Daten von den Verbindungen **4** und **8**. Die Kristallstrukturanalyse von **4** ergibt eine leicht verzerrt oktaedrische Koordination des Chroms mit vier schirmartig

abgebogenen Carbonyl-Liganden. Der 2*H*-Pyrrol-Ligand ist über das N-Atom gebunden (Cr-N(1) 2.160(2) Å), die

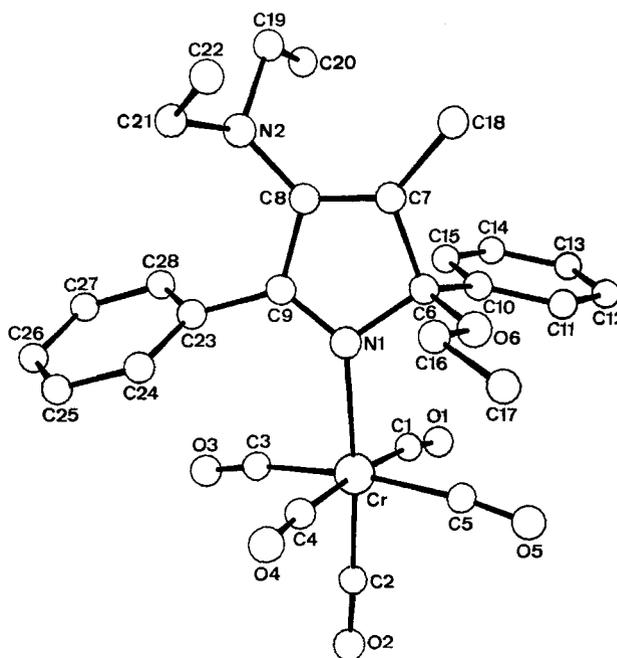


Abb. 1. Molekülstruktur von **4**

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von **4**

Cr	- N(1)	2.160(2)	C(5)	- Cr	- C(4)	89.4(1)
Cr	- C(1)	1.907(4)	C(5)	- Cr	- C(3)	170.0(1)
Cr	- C(2)	1.826(4)	C(5)	- Cr	- C(2)	87.0(2)
Cr	- C(3)	1.905(3)	C(5)	- Cr	- C(1)	86.6(2)
Cr	- C(4)	1.894(4)	C(4)	- Cr	- N(1)	95.8(1)
Cr	- C(5)	1.901(4)	C(4)	- Cr	- C(3)	94.8(1)
O(1)	- C(1)	1.135(5)	C(4)	- Cr	- C(2)	87.3(2)
O(2)	- C(2)	1.160(5)	C(4)	- Cr	- C(1)	174.4(2)
O(3)	- C(3)	1.143(4)	C(4)	- Cr	- N(1)	89.3(1)
O(4)	- C(4)	1.145(5)	C(3)	- Cr	- C(2)	84.2(1)
O(5)	- C(5)	1.140(5)	C(3)	- Cr	- C(1)	88.5(1)
O(6)	- C(6)	1.409(3)	C(3)	- Cr	- N(1)	93.2(1)
O(6)	- C(16)	1.432(5)	C(2)	- Cr	- C(1)	88.6(2)
N(1)	- C(6)	1.516(4)	C(2)	- Cr	- N(1)	175.5(1)
N(1)	- C(9)	1.301(4)	C(1)	- Cr	- N(1)	95.0(1)
N(2)	- C(8)	1.407(4)	C(16)	- O(6)	- C(6)	116.6(2)
N(2)	- C(19)	1.463(4)	C(9)	- N(1)	- C(6)	105.7(2)
N(2)	- C(21)	1.461(4)	C(9)	- N(1)	- Cr	132.0(2)
C(6)	- C(7)	1.508(4)	C(6)	- N(1)	- Cr	122.3(2)
C(6)	- C(10)	1.520(4)	C(21)	- N(2)	- C(19)	115.0(3)
C(7)	- C(8)	1.338(4)	C(21)	- N(2)	- C(8)	115.3(3)
C(7)	- C(18)	1.493(5)	C(19)	- N(2)	- C(8)	117.7(2)
C(8)	- C(9)	1.481(4)	O(1)	- C(1)	- Cr	172.0(3)
C(9)	- C(23)	1.487(4)	O(2)	- C(2)	- Cr	177.8(3)
C(16)	- C(17)	1.463(8)	O(3)	- C(3)	- Cr	169.7(3)
C(19)	- C(20)	1.506(6)	O(4)	- C(4)	- Cr	175.7(3)
C(21)	- C(22)	1.516(6)	O(5)	- C(5)	- Cr	171.0(3)
			C(10)	- C(6)	- C(7)	110.4(2)
			C(10)	- C(6)	- N(1)	110.2(2)
			C(10)	- C(6)	- O(6)	107.0(2)
			C(7)	- C(6)	- N(1)	105.0(2)
			C(7)	- C(6)	- O(6)	113.9(2)
			N(1)	- C(6)	- O(6)	110.2(2)
			C(18)	- C(7)	- C(8)	131.7(3)
			C(18)	- C(7)	- C(6)	119.9(3)
			C(8)	- C(7)	- C(6)	108.3(3)
			C(9)	- C(8)	- C(7)	107.1(3)
			C(9)	- C(8)	- N(2)	120.4(2)
			C(7)	- C(8)	- N(2)	132.5(3)
			C(23)	- C(9)	- C(8)	122.1(2)
			C(23)	- C(9)	- N(1)	124.2(3)
			C(8)	- C(9)	- N(1)	113.8(2)
			C(17)	- C(16)	- O(6)	108.6(3)
			C(20)	- C(19)	- N(2)	112.1(3)
			C(22)	- C(21)	- N(2)	114.6(3)

Länge der dazu *trans*-ständigen Chrom-Carbonyl-Bindung ist gegenüber den vier anderen um etwa 0.07 Å charakteristisch verkürzt. Der 2*H*-Pyrrol-Ring ist im Rahmen der Standardfehler planar (maximale Abweichung ± 0.03 Å), die Doppelbindungen innerhalb des Heterocyclus sind zwischen C(7) und C(8) [1.338(4) Å] sowie C(9) und N(1) [1.301(4) Å] lokalisiert.

Tab. 3. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente thermische Parameter (Å^2) von 4

$$U_{\text{äq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$$

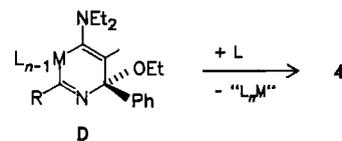
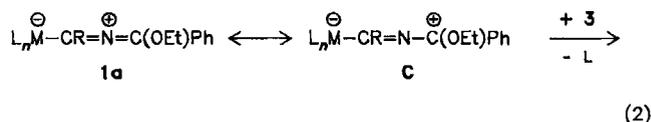
Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Cr	0.5795(1)	0.4159(1)	0.2653(1)	0.043
O(1)	0.5450(3)	0.5925(2)	0.3655(2)	0.086
O(2)	0.4810(2)	0.5417(2)	0.1278(2)	0.080
O(3)	0.3308(2)	0.3723(2)	0.2542(1)	0.063
O(4)	0.6204(2)	0.2653(2)	0.1446(2)	0.082
O(5)	0.7993(2)	0.5163(2)	0.2532(2)	0.093
O(6)	0.8414(2)	0.3376(1)	0.3726(1)	0.046
N(1)	0.6421(2)	0.3134(2)	0.3591(1)	0.036
N(2)	0.6320(2)	0.1050(2)	0.4885(1)	0.043
C(1)	0.5600(3)	0.5226(3)	0.3330(2)	0.056
C(2)	0.5209(3)	0.4942(3)	0.1817(2)	0.057
C(3)	0.4264(3)	0.3802(2)	0.2617(2)	0.045
C(4)	0.6040(3)	0.3191(3)	0.1919(2)	0.052
C(5)	0.7219(3)	0.4726(3)	0.2613(2)	0.058
C(6)	0.7541(2)	0.3282(2)	0.4149(2)	0.039
C(7)	0.7662(2)	0.2399(2)	0.4688(2)	0.042
C(8)	0.6714(2)	0.1868(2)	0.4518(2)	0.039
C(9)	0.5993(2)	0.2334(2)	0.3826(2)	0.036
C(10)	0.7521(2)	0.4232(2)	0.4613(2)	0.039
C(11)	0.8376(3)	0.4921(3)	0.4659(2)	0.063
C(12)	0.8386(4)	0.5741(3)	0.5140(3)	0.088
C(13)	0.7572(4)	0.5864(3)	0.5576(3)	0.079
C(14)	0.6720(3)	0.5196(3)	0.5524(2)	0.065
C(15)	0.6693(3)	0.4381(3)	0.5050(2)	0.052
C(16)	0.8639(3)	0.2530(3)	0.3286(3)	0.062
C(17)	0.9568(6)	0.2768(4)	0.2894(4)	0.111
C(18)	0.8710(3)	0.2269(3)	0.5297(3)	0.063
C(19)	0.6612(3)	0.0998(3)	0.5741(2)	0.054
C(20)	0.6165(4)	0.1870(3)	0.6123(3)	0.071
C(21)	0.6348(3)	0.0106(2)	0.4481(2)	0.054
C(22)	0.7518(4)	-0.0316(4)	0.4523(3)	0.075
C(23)	0.4873(2)	0.1924(2)	0.3459(2)	0.039
C(24)	0.4713(3)	0.1471(3)	0.2732(2)	0.052
C(25)	0.3656(4)	0.1091(3)	0.2401(3)	0.070
C(26)	0.2785(4)	0.1178(3)	0.2798(3)	0.077
C(27)	0.2943(3)	0.1605(3)	0.3524(3)	0.065
C(28)	0.3993(3)	0.1969(2)	0.3865(2)	0.049

Überlegungen zur Bildungsweise von 4 und 5

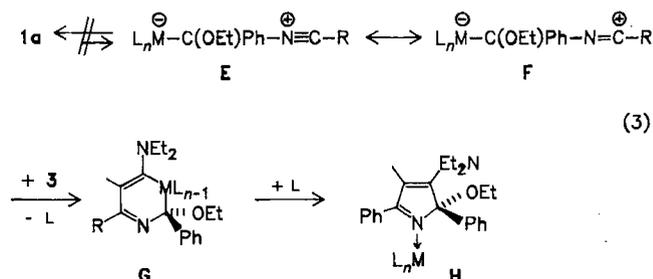
Grundsätzlich sind [3+2]-Cycloadditionen (metallfreier) CNC-Dipole, z. B. von Nitrilyden, an Alkine zu Pyrrolen bekannt⁹⁾. Unsere Reaktion unterscheidet sich von diesen insofern, als die Additionsrichtung von **1a** an **3** genau entgegengesetzt zu der von Nitrilyden ist. 2-Azaallenyl-Komplexe **1** liefern also letztlich Umpolungsäquivalente ($\text{R}\overset{\ominus}{\text{C}}=\text{N}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{XR}^1$) von (metallfreien) Nitrilyden ($\text{R}\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{N}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{XR}^1$) und ermöglichen dadurch den Zugang zu Substitutionsmustern, die mit Nitrilyden nicht zugänglich sind.

Die Regiochemie der Addition ließe sich durch die Annahme deuten, daß **1a** (als 1,4-Dipol **C**) mit dem Alkin **3** den Metallacyclus **D** bildet, der dann unter reduktiver Eliminierung zum 2*H*-Pyrrolkomplex **4** umlagert [Gl. (2)]. (Möglicherweise wird ein solcher Prozeß durch Abspaltung von L aus **1a** eingeleitet.)

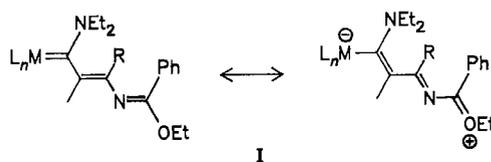
Überlegungen, daß **1a** etwa im Gleichgewicht mit einem Nitrilyd-Komplex {**E** \leftrightarrow **F**} steht und dieser (als 1,4-Dipol



mit dem Alkin **3** über den Metallacyclus **G** den 2*H*-Pyrrolkomplex **H** bildet [Gl. (3)], ergäben zwangsläufig ein anderes Substitutionsmuster, als tatsächlich gefunden wird. Daher scheidet der in Gl. (3) angegebene Reaktionsverlauf aus.

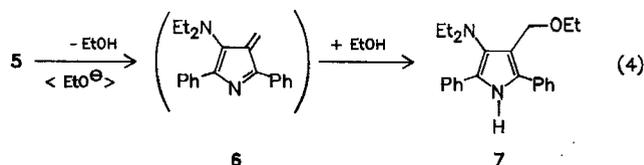


Auch kommt als Vorstufe von **4** ein 1-Amino-4-azapentadienyliden-Komplex **I** nicht in Betracht, wengleich dieser durch Insertion von **3** in die Cr=C-Bindungen von **1a** eventuell entstehen könnte. Insertionen dieses Typs wurden an Alkoxy-carben-Komplexen²⁾ tatsächlich gefunden. Zwar würde eine für den Ringschluß von **I** zu **H** erforderliche *E/Z*-Isomerisierung an C-2–C-3 durch die Polarisierung des Liganden (s. o.) grundsätzlich erleichtert¹⁰⁾, doch würde letztlich auch hier (ebenso wie bei der Addition eines Nitrilyd-Komplexes {**E** \leftrightarrow **F**} an **4**) das in **H** angegebene, „falsche“ Substitutionsmuster entstehen.



1*H*-Pyrrole durch Umlagerung von 2*H*-Pyrrolen

Die durch unsere Synthese zugänglichen 2*H*-Pyrrole **5** sind sehr reaktionsfreudig. Sie lassen sich z. B. über 2-Azafulvene leicht in Pyrrole umwandeln: Unter dem Einfluß von Basen (EtOH/EtO[⊖], 80°C, 15 h) isomerisiert das 2*H*-Pyrrol **5** glatt zum Pyrrol **7**. Wir gehen davon aus, daß diese bemerkenswerte Redox-Umlagerung unter 1,4-Eliminierung von EtOH über ein 2-Azafulven **6** verläuft, das entsprechend seiner Polarisierung EtOH zu **7** anlagert [Gl. (4)].



Cyclocarbonylierung des Alkins **3** unter Bildung von **8**

Zur vollständigen Umsetzung von **1** mit **3** nach Gl. (1) ist ein Überschuß an **3** erforderlich, da **3** in einer Nebenreaktion offensichtlich rasch oligomerisiert. Von den dabei entstehenden Produkten wurde der Cyclopentadienyl-Komplex **8** [Gl. (5)] spektroskopisch und kristallographisch charakterisiert. Das Ligandensystem von **8** besteht aus drei Alkin-einheiten, die durch zwei Carbonylgruppen unterschiedlich verbrückt sind. Möglicherweise wird **8** über Kettenkomplexe **K** (bzw. deren cyclische Analoga) gebildet, die sich gemäß (6) unter Einbau von **3** zum Metallacyclus zusammenlagern.

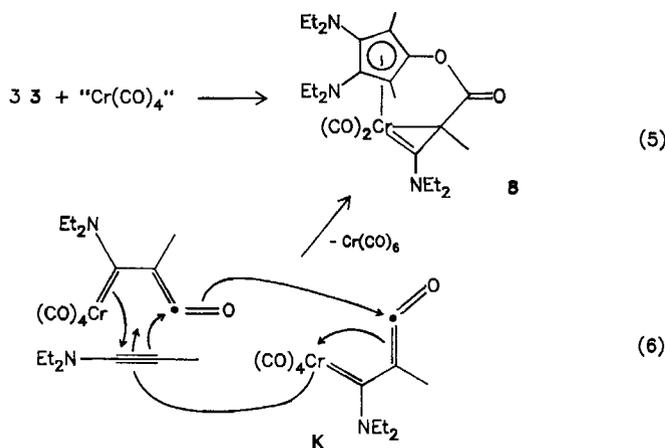
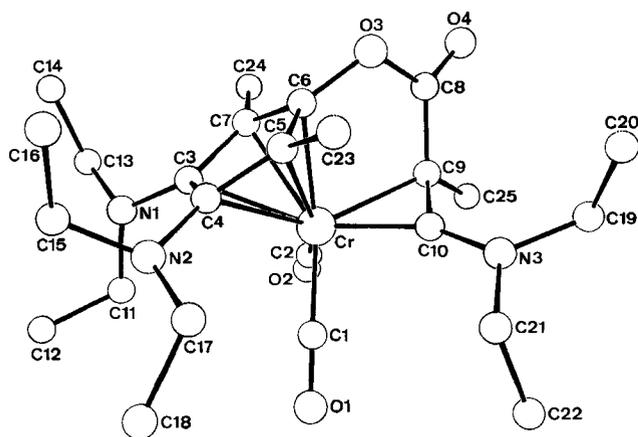
Kristallstruktur von **8**

Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur von **8**. In Tab. 5 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben, in Tab. 6 die fraktionellen Atomkoordinaten mit ihren thermischen Parametern. Experimentelle Daten sind in Tab. 4 zusammengestellt. Mit **8** liegt der erste röntgenographisch charakterisierte Chromacyclopropen-Komplex¹¹⁾ mit Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindung vor. Dabei ist die Metall-Carben-Bindung mit 1.878(4) Å um etwa 0.3 Å kürzer als die zweite Cr–C-Bindung in diesem Metallacyclus mit 2.165(4) Å, während die Bindung C(9)–C(10) 1.434(6) Å lang ist. Zwei endständige Carbonylgruppen und ein pentasubstituierter Cyclopentadienyl-Ligand vervollständigen

Abb. 2. Molekülstruktur von **8**Tab. 4. Kristalldaten von **4** und **8**^{a)}

	4	8
Summenformel	C ₂₈ H ₂₈ CrN ₂ O ₆	C ₂₅ H ₃₉ CrN ₃ O ₄
Mol.-Masse	540.5	497.6
Kristallgröße (mm)	0.32x0.47x0.29	0.14x0.50x0.22
Kristallfarbe	gelb	rot
a (Å)	12.105(1)	12.648(2)
b (Å)	13.526(1)	10.210(1)
c (Å)	17.392(2)	21.416(2)
β (°)	101.41(1)	105.92(1)
V (Å ³)	2791.4	2659.6
Z	4	4
D _x (gcm ⁻³)	1.29	1.24
μ für Mo–Kα (cm ⁻¹)	4.4	4.5
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	P2 ₁ /n (14)	P2 ₁ /n (14)
Wellenlänge λ (Å)	0.71069	0.71069
Meßmethode	ω / 2θ	ω / 2θ
Nonius CAD-4 Diffraktometer		
Gemessene Reflexe (h+k+l)	8686	6538
Unabhängige Reflexe	8108	6037
Beobachtete Reflexe (I > 2.0 σ (I))	4172	3327
Verfeinerte Parameter	418	298
R	0.060	0.064
R _w (w=1/σ ² (Fo))	0.047	0.050
max. Restelektronendichte (eÅ ⁻³)	0.63	0.63
Strukturlösung durch	Schweratommethode	
Wasserstoffatome	gefunden	berechnet
H-Temperaturfaktoren fixiert (Å ²)	0.08	0.08

^{a)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54013, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

die Koordination des Chroms. Durch eine Esterbrücke zwischen dem Cyclopentadienyl-Liganden und dem Chromacyclopropenring wird ein weiterer, nahezu planarer fünfgliedriger Metallacyclus (maximale Abweichung ±0.13 Å) gebildet. Die zu diesem Fünfring gehörige Cr–C(Cp)-Bindung ist mit 2.100(4) Å deutlich kürzer als die anderen Cr–C(Cp)-Bindungen [2.149(4) bis 2.270(4) Å].

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Experimenteller Teil

Umsetzungen und Aufarbeitungen erfolgten unter Inertgas. – ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Breitband-, DEPT- und „Gated-decoupling“-Messungen). – IR: 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. – Petroetherfraktion: 40–60°C. – R_f-Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests.

Tab. 5. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von **8**

Cr	- C(1)	1.833(5)	C(10)	- Cr	- C(9)	40.8(2)
Cr	- C(2)	1.849(5)	C(10)	- Cr	- C(6)	90.9(2)
Cr	- C(3)	2.228(4)	C(10)	- Cr	- C(5)	89.5(2)
Cr	- C(4)	2.270(4)	C(10)	- Cr	- C(2)	109.3(2)
Cr	- C(5)	2.219(4)	C(10)	- Cr	- C(1)	88.2(2)
Cr	- C(6)	2.100(4)	C(9)	- Cr	- C(6)	77.8(2)
Cr	- C(7)	2.149(4)	C(9)	- Cr	- C(5)	101.3(2)
Cr	- C(9)	2.165(4)	C(9)	- Cr	- C(2)	85.5(2)
Cr	- C(10)	1.878(4)	C(9)	- Cr	- C(1)	119.6(2)
O(1)	- C(1)	1.164(6)	C(6)	- Cr	- C(2)	124.9(2)
O(2)	- C(2)	1.147(6)	C(6)	- Cr	- C(1)	147.6(2)
O(3)	- C(6)	1.385(5)	C(5)	- Cr	- C(2)	156.6(2)
O(3)	- C(8)	1.389(5)	C(5)	- Cr	- C(1)	109.5(2)
O(4)	- C(8)	1.199(5)	C(2)	- Cr	- C(1)	85.5(2)
N(1)	- C(3)	1.416(5)	C(8)	- O(3)	- C(6)	113.6(3)
N(1)	- C(11)	1.456(6)	C(13)	- N(1)	- C(11)	114.7(4)
N(1)	- C(13)	1.445(6)	C(13)	- N(1)	- C(3)	118.0(4)
N(2)	- C(4)	1.413(5)	C(11)	- N(1)	- C(3)	117.9(3)
N(2)	- C(15)	1.462(6)	C(17)	- N(2)	- C(15)	115.4(3)
N(2)	- C(17)	1.466(6)	C(17)	- N(2)	- C(4)	119.4(3)
N(3)	- C(10)	1.315(5)	C(15)	- N(2)	- C(4)	113.8(3)
N(3)	- C(19)	1.474(6)	C(21)	- N(3)	- C(19)	116.1(4)
N(3)	- C(21)	1.467(6)	C(21)	- N(3)	- C(10)	120.9(3)
C(3)	- C(4)	1.427(6)	C(19)	- N(3)	- C(10)	123.0(4)
C(3)	- C(7)	1.438(5)	O(1)	- C(1)	- Cr	179.4(4)
C(4)	- C(5)	1.419(5)	O(2)	- C(2)	- Cr	177.4(4)
C(5)	- C(6)	1.416(6)	C(7)	- C(3)	- C(4)	108.0(3)
C(5)	- C(23)	1.506(6)	C(7)	- C(3)	- N(1)	129.2(4)
C(6)	- C(7)	1.422(6)	C(4)	- C(3)	- N(1)	122.4(3)
C(7)	- C(24)	1.508(6)	C(5)	- C(4)	- C(3)	109.5(3)
C(8)	- C(9)	1.479(6)	C(5)	- C(4)	- N(2)	128.5(4)
C(9)	- C(10)	1.434(6)	C(3)	- C(4)	- N(2)	121.8(3)
C(9)	- C(25)	1.515(6)	C(23)	- C(5)	- C(6)	123.9(4)
C(11)	- C(12)	1.487(7)	C(23)	- C(5)	- C(4)	130.1(4)
C(13)	- C(14)	1.479(8)	C(6)	- C(5)	- C(4)	105.5(3)
C(15)	- C(16)	1.507(7)	C(7)	- C(6)	- C(5)	111.6(3)
C(17)	- C(18)	1.512(7)	C(7)	- C(6)	- O(3)	124.4(3)
C(19)	- C(20)	1.458(9)	C(5)	- C(6)	- O(3)	124.0(4)
C(21)	- C(22)	1.513(7)	C(24)	- C(7)	- C(6)	123.9(4)
			C(24)	- C(7)	- C(3)	130.6(4)
			C(6)	- C(7)	- C(3)	105.4(3)
			C(9)	- C(8)	- O(4)	125.8(4)
			C(9)	- C(8)	- O(3)	116.8(4)
			O(4)	- C(8)	- O(3)	117.4(4)
			C(25)	- C(9)	- C(10)	119.5(4)
			C(25)	- C(9)	- C(8)	112.6(4)
			C(25)	- C(9)	- Cr	126.8(3)
			C(10)	- C(9)	- C(8)	119.9(4)
			C(10)	- C(9)	- Cr	58.8(2)
			C(8)	- C(9)	- Cr	109.5(3)
			C(9)	- C(10)	- N(3)	128.3(4)
			C(9)	- C(10)	- Cr	80.4(2)
			N(3)	- C(10)	- Cr	151.3(3)

Pentacarbonyl[4-(diethylamino)-2-ethoxy-3-methyl-2,5-diphenyl-2H-pyrrol]chrom (**4**), 4-(Diethylamino)-2-ethoxy-3-methyl-2,5-diphenyl-2H-pyrrol (**5**) und Komplex **8**: 429 mg (1.00 mmol) 2-Azaallenyl-Komplex **1a**^{6,7} und 444 mg (4.00 mmol) Alkin **3** in 3 ml trockenem THF werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß erwärmt (30 min, 80°C). Die zunächst hellrote Lösung wird dabei bräunlich. Beim Abkühlen bilden sich farblose Kristalle von Cr(CO)₆. Man dampft ein (20°C/15 Torr), nimmt in 3 ml Toluol auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 2 cm). Mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) erhält man bei raschem Eluieren eine gelbe Fraktion mit sehr zersetzlichem Komplex **4** (R_f = 0.7 in Petrolether/Dichlormethan 1:1, Schmp. 105°C aus Petrolether bei -78°C; 80 mg, 15%, gelbe Kristalle), anschließend mit Dichlormethan/Ether (1:1) eine gelbe Fraktion mit sehr wenig **8** (R_f = 0.6, ca. 10 mg, rote Kristalle, Schmp. 101°C) und nachfolgend eine farblose Fraktion mit **5** (R_f = 0.5 in Ether/Dichlormethan 10:1, farblose Kristalle, die sich an Luft rasch gelb färben; 300 mg, 86%, Schmp. 44°C aus Petrolether bei -78°C). Bei längerer Reaktionszeit wandelt sich **4** vollständig in **5** um.

4: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.15 und 6.70 (je 1H, bei +20°C dynamisch verbreitert, 2,6-H 2-C₆H₅), 7.52–7.20 (8H, m verbreitert), 3.48 und 3.25 (je 1H, diastereotope OCH₂), 2.71 (4H, m, diastereo-

Tab. 6. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente thermische Parameter (Å²) von **8** (U_{äq} siehe Tab. 3)

Atom	x	y	z	U _{äq}
Cr	0.5456(1)	0.3578(1)	0.2827(1)	0.036
O(1)	0.6179(3)	0.0822(3)	0.2697(2)	0.071
O(2)	0.7854(3)	0.4221(4)	0.3294(2)	0.085
O(3)	0.3873(2)	0.5549(3)	0.3084(1)	0.051
O(4)	0.4664(3)	0.6264(3)	0.4078(1)	0.076
N(1)	0.5839(3)	0.4561(3)	0.1426(2)	0.046
N(2)	0.4141(3)	0.2560(3)	0.1323(2)	0.047
N(3)	0.4526(3)	0.2146(3)	0.3836(2)	0.045
C(1)	0.5892(3)	0.1890(5)	0.2746(2)	0.046
C(2)	0.6941(4)	0.3957(4)	0.3105(2)	0.052
C(3)	0.5164(3)	0.4514(4)	0.1855(2)	0.037
C(4)	0.4328(3)	0.3550(4)	0.1801(2)	0.039
C(5)	0.3720(3)	0.3829(4)	0.2252(2)	0.037
C(6)	0.4196(3)	0.4980(4)	0.2579(2)	0.038
C(7)	0.5081(3)	0.5437(4)	0.2347(2)	0.040
C(8)	0.4647(4)	0.5428(4)	0.3683(2)	0.049
C(9)	0.5396(3)	0.4291(4)	0.3769(2)	0.043
C(10)	0.4972(3)	0.3026(4)	0.3539(2)	0.038
C(11)	0.6670(4)	0.3547(5)	0.1487(2)	0.060
C(12)	0.6854(4)	0.3094(6)	0.0865(3)	0.093
C(13)	0.6150(4)	0.5831(5)	0.1238(2)	0.071
C(14)	0.5201(5)	0.6630(5)	0.0882(2)	0.089
C(15)	0.3682(4)	0.3043(5)	0.0661(2)	0.062
C(16)	0.2544(4)	0.3618(5)	0.0520(2)	0.080
C(17)	0.3735(4)	0.1278(5)	0.1461(2)	0.064
C(18)	0.4253(5)	0.0181(5)	0.1173(3)	0.102
C(19)	0.4241(5)	0.2415(5)	0.4447(2)	0.067
C(20)	0.3085(5)	0.2750(6)	0.4339(3)	0.107
C(21)	0.4264(4)	0.0829(4)	0.3564(2)	0.052
C(22)	0.5086(5)	-0.0184(5)	0.3915(2)	0.080
C(23)	0.2689(3)	0.3203(4)	0.2336(2)	0.053
C(24)	0.5702(4)	0.6687(4)	0.2571(2)	0.059
C(25)	0.6350(4)	0.4394(5)	0.4375(2)	0.064

tope NCH₂), 1.64 (3H, s, 3-CH₃), 1.48 (3H, t, CH₂ Et), 0.86 (6H, t, CH₃ NEt₂). – ¹³C-NMR (CD₃COCD₃): δ = 223.02 und 215.22 [1:4, Cr(CO)₅], 188.26 (C-5); 148.53, 144.11, 137.11, 136.51 (1:1:1:1, C-3,4 und 2 C-i C₆H₅); 130.92, 129.67, 129.46, 129.24, 129.14, 127.81 und 125.56 (bei +20°C dynamisch verbreitert, bei -20°C scharf) [1:1:2:2:2:1:1, 2 C-(2-5) C₆H₅]; 108.93 (C-2), 60.04 (OCH₂), 46.67 (2 C, NCH₂), 15.86 (CH₃ OEt), 13.91 (2 C), CH₃ NEt₂), 12.71 (3-CH₃). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2061.9 (20), 1977 (5), 1936.5 (100), 1930.7 (100), 1907.6 (50) [ν(C≡O)]; IR (Film): 2060.0 (60), 1975.1 (50), 1925.0 (100), 1860.6 (90) [ν(C≡O)], 1649.1 (20) [ν(C=N)], 1103.3 (100) und 1076.4 (100) [ν(C–O–C)]. – MS (70 eV): m/z (%) = 540 (4) [M⁺], 512 (1), 484 (2), 456 (3), 428 (26), 400 (60) [M – 5 CO], 348 (64) [400 – Cr], 319 (60) [348 – C₂H₅], 304 (86) [319 – CH₃], 289 (70) [304 – CH₃], 260 (100) [289 – C₂H₅], 259 (100) [304 – OC₂H₅], 115 (100), 105 (80).

C₂₈H₂₈CrN₂O₆ (540.6) Ber. C 62.22 H 5.22 N 5.18
Gef. C 62.02 H 5.24 N 5.15

5: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.13 (2H, „d“, 2,6-H 5-C₆H₅), 7.45–7.20 (8H, m), 3.52 und 3.36 (je 1H, diastereotope OCH₂), 3.05 (4H, q, NCH₂), 1.80 (3H, s, 3-CH₃), 1.30 (3H, t, CH₂ Et), 1.10 (6H, t, CH₃ NEt₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 173.91 (C-5); 145.48, 142.11, 138.81, 134.67 (1:1:1:1, C-3,4 und 2 C-i C₆H₅); 130.10, 128.32, 128.15, 128.01, 127.33, 125.53 [1:2:2:2:2:1, 2 C-(2-5) C₆H₅]; 104.54 (C-2), 58.51 (OCH₂), 45.44 (2 C, NCH₂), 15.72 (CH₃ OEt), 12.59 (2 C, NEt₂), 11.55 (3-CH₃). – IR (Film), cm⁻¹ (%): ν̄ = 1720.5 (5) [Verunreinigung ??], 1643.3 (30) [ν(C=N)], 1554 (30), 1099.4 (100) und 1072.4 (100) [ν(C–O–C)]. – MS (70 eV): m/z (%) = 348 (44) [M⁺], 320 (12), 319 (50) [M – Et], 304 (10), 291 (22) [319 – C₂H₄], 259 (20), 216 (10) [319 – C₆H₅CN], 105 (100) [C₆H₅CO, 216 – CH₃C≡CNEt₂].

C₂₃H₂₈N₂O (348.5) Ber. C 79.27 H 8.10 N 8.04
Gef. C 78.96 H 8.28 N 7.98

8: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.20, 3.85, 3.70, 3.60 (je 1H, je m, diastereotope NCH₂); 3.15 und 3.00 (je 2H, je m, je diastereotope NCH₂); 2.10, 1.52, 1.46 (je 3H, je s, je =C-CH₃); 1.40 und 1.35 (je 2H, je t, je CH₃ NEt₂), 1.18 und 1.04 (je 6H, je t, je 2 CH₃ NEt₂). – IR (Film), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu}$ = 1934.6 (100) und 1867.1 (100) [ν (C≡O)]; 1712.8 [ν (C=O)]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 497 (30) [M⁺], 441 (35) [M – 2 CO], 413 (90) [441 – CO], 373 (62) [413 – C₃H₄], 302 (100) [413 – CH₃C≡CNEt₂], 272 (40), 244 (50).

C₂₅H₃₉CrN₃O₄ (497.6) Ber. C 60.35 H 7.90 N 8.44
Gef. C 60.71 H 8.05 N 8.37

3-(Diethylamino)-4-(ethoxymethyl)-1,5-diphenylpyrrol (7) durch Isomerisierung von 5: Eine Lösung von 174 mg (0.50 mmol) 5 in 2 ml Ethanol wird mit 20 mg (0.5 mmol) KOH versetzt und in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß unter Luftaustausch 15 h auf 80°C erwärmt. Man dampft ein (20°C/15 Torr), nimmt den Rückstand in 5 ml Ether auf und trocknet mit wenig Na₂SO₄. Nach Entfernen des Ethers verbleiben 160 mg (92%) 7 als farbloses Öl, das laut DC-Test einheitlich ist und daher direkt spektroskopisch gemessen wurde. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.00 (1H, s breit, NH), 7.80 und 7.60 (je 2H, je „d“), 7.42 und 7.32 (je 2H, je „t“), 7.20 und 7.15 (je 1H, je „t“), 4.38 (2H, s, 4-CH₂O), 3.52 (2H, q, OCH₂ Et), 3.10 (4H, q, 2 NCH₂), 1.30 (3H, t, CH₃ OEt), 1.10 (6H, t, 2 CH₃ NEt). – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 134.2, 133.7, 133.6, 131.5, 128.6, 118.4 (je s, C-1 bis 4, 2 C-*i* C₆H₅); 128.9, 128.5, 127.7, 126.9, 126.7, 126.0 (2:2:2:1:2:1, je CH, 2 C₆H₅); 65.6 und 64.5 (je CH₂, OCH₂), 49.6 (2 CH₂, NCH₂), 15.5 und 14.5 (1:2, je CH₃, OEt und NEt₂). – IR (Film), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu}$ = 3419.8 (30) [ν (N-H)], 1604.8 (20) [ν (C=N)], 1373.3 und 1354.0 (je 100) [ν (C-O-C)]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 348 (80) [M⁺], 319 (40) [M – Et], 304 (40) [M – C₂H₄O], 290 (58) [319 – Et], 289 (40), 287 (100), 275 (40), 245 (45), 232 (20).

CAS-Registry-Nummern

1a: 117497-99-1 / 3: 4231-35-0 / 4: 123149-06-4 / 5: 123149-04-2 / 7: 123149-05-3 / 8: 123149-07-5

- ¹⁾ 39. Mitteilung: R. Aumann, J. Schröder, *J. Organomet. Chem.*, Manuskript eingereicht.
- ²⁾ Übersicht: K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 587; K. H. Dötz, M. Popall, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **334** (1987) 57; K. S. Chan, G. A. Peterson, T. A. Brandvold, K. L. Faron, C. A. Challener, C. Hyldahl, W. D. Wulff, *J. Organomet. Chem.* **334** (1987); N. E. Schore, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1081.
- ³⁾ M. F. Semmelhack, Jaiwook Park, *Organometallics* **5** (1986) 2550; B. Denise, A. Parlier, H. Rudler, J. Vaissermann, J. C. Daran, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1303; A. Yamashita, *Tetrahedr. Lett.* **27** (1986) 5915; K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **118** (1976) C13; A. Hafner, L. S. Hegedus, G. deWeck, B. Hawkins, K. H. Dötz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8413.
- ⁴⁾ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1139.
- ⁵⁾ H. Fischer, S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.* **327** (1987) 63; H. Fischer, U. Schubert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 461.
- ⁶⁾ D. C. Yang, V. Dragisich, W. D. Wulff, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 307.
- ⁷⁾ R. Aumann, S. Althaus, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **122** (1989) 357.
- ⁸⁾ Übersicht: R. Aumann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1456; R. Aumann, H. Heinen, E. Kuckert, *ibid.* **97** (1985) 960 bzw. **24** (1985) 978; R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **122** (1989) 77.
- ⁹⁾ H. Gotthardt, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **103** (1970) 2625; H. Gotthardt, R. Huisgen, H. O. Bayer, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 4340.
- ¹⁰⁾ R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **122** (1989) 365.
- ¹¹⁾ J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **29** (1989) 71.

[249/89]