

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 43<sup>1)</sup>

## 2-Azaallenyl-Chromkomplexe; Insertion von 1-Aminopropin in M=C- und C=O-Bindungen. Intramolekulare Cyclopropanierung sowie [3+2]-Cycloaddition unter Bildung eines 1,3-Diaminoindens

Rudolf Aumann<sup>\*a</sup>, Heinrich Heinen<sup>a</sup>, Carl Krüger<sup>b</sup> und Peter Betz<sup>b</sup>Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster<sup>a</sup>,  
Orléans-Ring 23, D-4400 MünsterMax-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>b</sup>,  
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 11. August 1989

**Key Words:** 2-Azaallenyl chromium complexes, building blocks for cyclopropanes and 1,3-diaminoindenes / 1-Aminoalkynes, insertion into Cr=C, C=O, and C–O bonds / Cyclopropanation, intramolecular, via iminocarbene chromium complexes / 1,3-Indanediones and  $\gamma$ -lactones via cyclic anhydrides

**Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 43<sup>1)</sup>.** – 2-Azaallenyl Chromium Complexes; Insertion of 1-Aminopropyne into M=C and C=O Bonds; Intramolecular Cyclopropanation and [3+2]Cycloaddition with Formation of a 1,3-Diaminoindene

The 2-azaallenyl complex  $L_nM^\ominus - C(Ph)=N^\oplus=C(Ph)OCO-Ph$  **3** [ $L_nM = Cr(CO)_5$ ] adds to the 1-aminopropyne  $Et_2N-C\equiv C-CH_3$  (**4**) to give the aminocarbene complexes  $L_nM=C(NEt_2)-C(CH_3)=C(Ph)-N(COPh)_2$  [(**E**)-**5**] and  $L_nM=C(NEt_2)-C(CH_3)=C(Ph)-NH(COPh)$  [(**E**)-**9**] (by insertion of **4** into the M=C bond of **3**) as well as a 1,3-diaminoindene **6** (by [3+2] cycloaddition). An iminocarbene complex  $L_nM=C(Ph)-N=C(Ph)-O-C(Ph)=C(CH_3)-CONEt_2$  (**7**) is formed as a further product (by insertion of **4** into the C=O bond of **3**). The latter type of reaction can also be applied to metal-free carbonyl

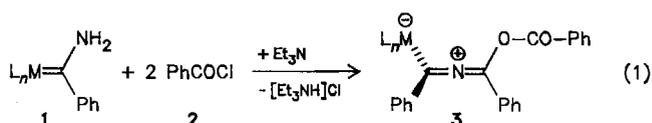
compounds: thus phthalic anhydride reacts smoothly with **4** to give a  $\gamma$ -lactone **12** and a 1,3-indanedione **13** by insertion of **4** into a C=O and C–O bond, respectively. The thermolysis of the iminocarbene complex **7** yields a cyclopropane derivative **14** by an intramolecular attack of the carbene carbon at the (O)C=C bond. The structure of **14** has been determined by a crystal structure analysis. On thermolysis of **3** a triphenyloxazole **15** is obtained. The mechanisms of these reactions are discussed.

2-Azaallenyl (= Iminocarbon)-Chromkomplexe  $L_nM^\ominus - CR=N^\oplus=CXR^1$  [ $L_nM = (CO)_5Cr$ ] sind leicht zugänglich<sup>2–4)</sup>. Sie enthalten eine reaktive CNC-Einheit, die sich auf ungesättigte organische Substrate übertragen läßt. Wir erkunden elementare Reaktionsmuster dieser Komplexe und haben in diesem Zusammenhang Metall-induzierte Cycloadditionen von 2-Azaallenyl-Komplexen zum Aufbau von N-Heterocyclen untersucht, bei denen die CNC-Einheit an Isocyanide<sup>5)</sup> bzw. Alkine<sup>6)</sup> addiert wurde.

Die Reaktivität der Komplexe  $L_nM^\ominus - CR=N^\oplus=CXR^1$  hängt erheblich von den Substituenten R, R<sup>1</sup> und X ab. Zwar reagieren die Verbindungen spezifisch; eine „kleine“ Änderung ihres Substitutionsmusters (z.B. der Austausch von X = OEt gegen X = OCO–Ph) kann jedoch bereits die Bildung andersartiger Produkte zur Folge haben. So liefert ein 2-Azaallenyl(„imidat“-)Chromkomplex [X = OEt, R = R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  $L_nM = (CO)_5Cr$ ] mit dem 1-Aminoalkin **4** unter Metall-induzierter [3+2]-Cycloaddition in glatter Reaktion ein 2H-Pyrrrol<sup>6)</sup>, der 2-Azaallenyl(„anhydrid“-)Chromkomplex **3** [X = OCO–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R = R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  $L_nM = (CO)_5Cr$ ] hingegen mit **4** keine Heterocyclen, sondern ausschließlich Carbocyclen. Letzterer Reaktionsweg ist Gegen-

stand vorliegender Untersuchung, mit der wir das Studium der Reaktivität dieser Komplexe systematisch fortsetzen.

**3** ist durch doppelte Benzoylierung des Aminocarbon-Komplexes **1** mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Triethylamin<sup>3)</sup> erhältlich [Gl. (1)]. Der zweite Benzoylrest wird dabei nicht am Stickstoff, sondern am Sauerstoff des ersten Benzoylrests gebunden.



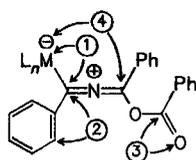
**1, 3:**  $L_nM = (CO)_5Cr$

Der C–N–C-Valenzwinkel von 2-Azaallenyl-Liganden in Komplexen **3** ist sehr variabel<sup>2–4)</sup> und hängt von der Akzeptorstärke der beiden terminalen Kohlenstoffatome ab. Je nach Substituenten ergeben sich graduelle Übergänge zwischen (nahezu) linearen 2-Azaallenyl- bis hin zu gewinkelten Iminocarbon-Strukturen. Im „Anhydrid“  $L_nM^\ominus - C(Ph)=N^\oplus=CX(Ph)$  **3** (X = OCO–Ph) beträgt der Winkel 161.6°<sup>3,7)</sup>, im entsprechenden „Imidat“ (X = OEt) ist er



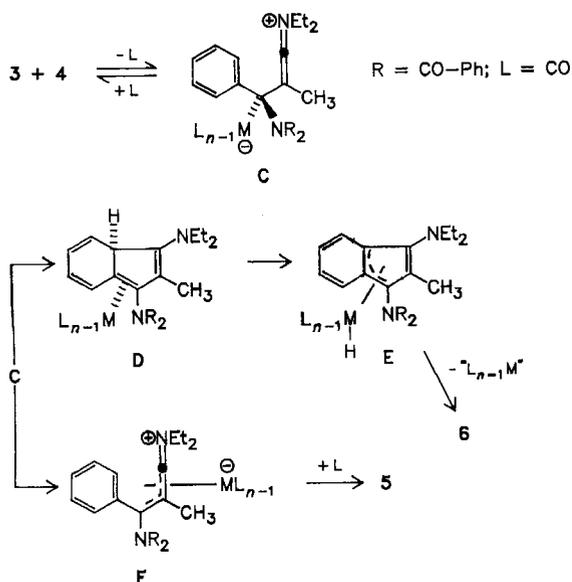
- [3+2]-Cycloaddition des 1-Aminoalkins unter *ortho*-Substitution am Arylrest;
- [2+2]-Cycloaddition des 1-Aminoalkins an die C=O-Bindung unter Bildung eines Oxets und dessen nachfolgende Ringöffnung;
- [4+2]-Cycloaddition des 1-Aminoalkins unter Ausbildung eines Metallacyclus, der unter reduktiver Eliminierung zu einem 2*H*-Pyrrol zerfällt.

Schema 1. Einige Additionsmöglichkeiten ungesättigter Substrate an 2-Azaallenyl-Komplexe



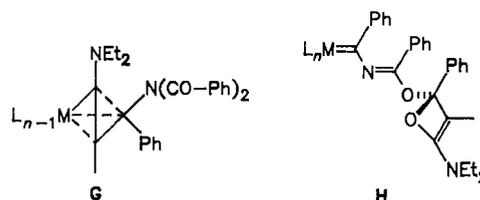
Der unter 4. angegebene Reaktionsweg wurde bei der Umsetzung von **4** mit dem „Imidat“ ( $X = \text{OEt}$ , s.o.)<sup>6)</sup> beschritten. Im Gegensatz dazu laufen bei der Umsetzung von **4** mit dem „Anhydrid“ **3** ( $X = \text{OCO-Ph}$ ) nur die unter 1. bis 3. angegebenen Prozesse ab, bei denen letztlich die Verbindungen **5–7** entstehen.

Es erscheint plausibel, daß durch (nucleophilen) Angriff von **4** am Carbenkohlenstoff von **3** zunächst eine Zwischenstufe **C** entsteht. Diese könnte unter minimaler Änderung der Molekülgeometrie (möglicherweise in einer Gleichgewichtsreaktion) durch einen Metall-induzierten Ringschluß zu **D** bzw. unter 1,3-Wanderung des Metallrestes zu **F** umlagern. Aus **D** läßt sich durch Wasserstoffwanderung über **E** zwanglos die Bildung des Indens **6** erklären. **F** sollte unter Ladungsausgleich und unter Anlagerung von  $L = \text{CO}$  rasch zum Aminocarben-Komplex **5** isomerisieren. Grundsätzlich müssen als Vorstufen von **5** jedoch auch „nicht-klassische“ Strukturen wie z.B. **G**<sup>11)</sup> in Betracht gezogen werden.

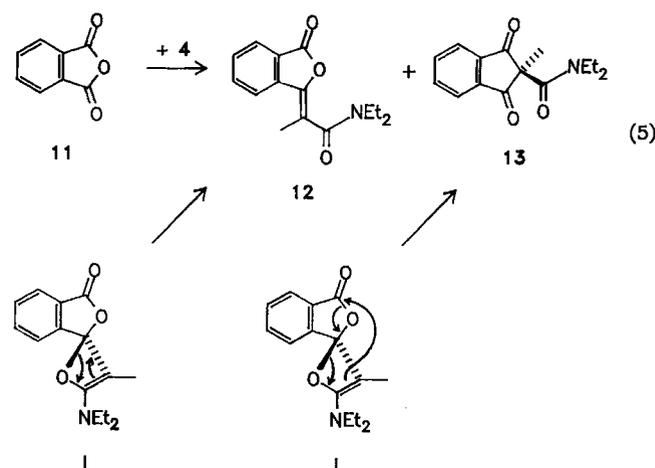


Anders als bei **5** und **6** wird die Bildung von **7** durch den Angriff von **4** nicht am Carben, sondern am Carbonylkohlenstoff des Benzoatrestes von **3** eingeleitet. Die Addition

verläuft möglicherweise über ein Oxet<sup>12)</sup> **H**, das durch elektrocyclische Ringöffnung anschließend zu **7** isomerisiert. Für diesen Reaktionsverlauf spricht die *Z*-Konfiguration der (O)C=C-Bindung, die durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt wird.

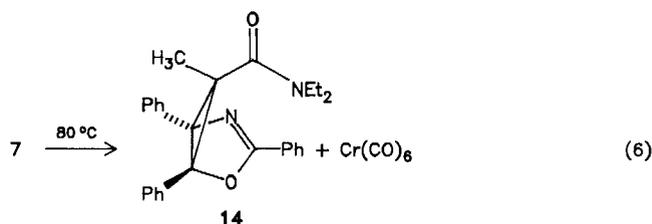


Die Reaktion von **4** mit Carbonylverbindungen läßt sich problemlos z.B. auf Phthalsäureanhydrid (**11**) übertragen. **11** liefert bei der Umsetzung mit **4** [Gl. (5)] das  $\gamma$ -Lacton **12** und das 1,3-Indandion **13** im Verhältnis ca. 1:7 (Gesamtausbeute > 90%), wahrscheinlich über eine der Oxet-Zwischenstufen **I**. Diese Reaktion ist präparativ nützlich, da sie die Darstellung eines carbocyclischen Fünfrings aus leicht zugänglichen cyclischen Anhydriden erlaubt.

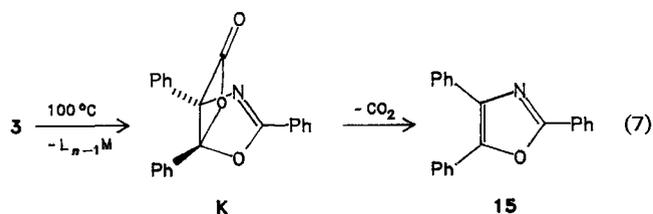


#### Oxazole **14** und **15** bei der Thermolyse von **7** bzw. von **3**

Die Thermolyse von **7** (Toluol, 80°C) führt unter Übertragung des Carbenkohlenstoffs auf die (O)C=C-Bindung von **7-B** stereospezifisch zu einem Cyclopropanderivat **14** [Gl. (6)]. Die Struktur von **14** wurde kristallographisch ermittelt. Sie steht im Einklang mit den spektroskopischen Daten.



In diesem Zusammenhang ist die Thermolyse von **3** interessant (Toluol, 100°C), bei der das Triphenyloxazol **15** entsteht. Analog zu Gl. (6) könnte diese Reaktion über einen Keten-Komplex verlaufen, der zu **K** cyclisiert. Unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  zerfällt **K** zu **15** [Gl. (7)].



### Kristallstrukturanalyse von 14

Die Kristallstrukturanalyse von 14 ergab die in Abb. 1 wiedergegebene Molekülstruktur. Kristallographische Daten, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel und Atomkoordinaten sind in den Tabellen 2, 3 und 4 aufgeführt.

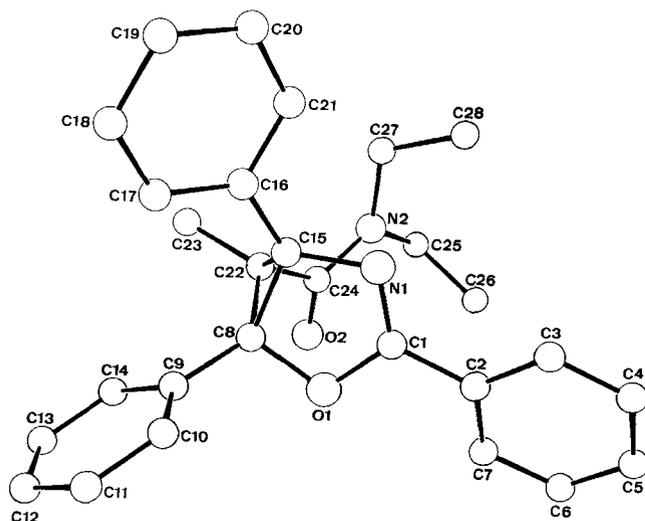


Abb. 1. Kristallstruktur von 14

Tab. 2. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 14<sup>a)</sup>

|                            |   |
|----------------------------|---|
| Formel                     | $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ , Molmasse 424,5,                      |
| Kristallgröße              | 0,32 x 0,47 x 0,25 mm, farblos,   |
| a                          | = 12,187(1), b = 12,386(1), c = 15,994(1) Å,  |
| $\beta$                    | = 104,12(1)°, V = 2341,3 Å <sup>3</sup> , $d_{\text{ber.}}$ = 1,20 g cm <sup>-3</sup> , |
| $\mu$                      | = 5,62 cm <sup>-1</sup> , $\lambda$ = 1,54178 Å, F(000) = 904,                          |
| Raumgruppe                 | $P2_1/n$ , Z = 4,   |
| Nonius                     | CAD4 Diffraktometer, Meßmethode $\omega / 2\theta$ ,                                    |
| Cu-K $\alpha$ -Strahlung   | , $\sin \theta / \lambda_{\text{max.}}$ = 0,63,   |
| gemessene Reflexe          | 5052 ( $\pm h, \pm k, \pm l$ ),   |
| unabhängige Reflexe        | 4649,   |
| davon beobachtete Reflexe  | 3556 ( $I > 2\sigma(I)$ ),  |
| 401 verfeinerte Parameter, |   |
| Lösung der Struktur        | mit direkten Methoden,  |
| Positionen der H-Atome     | lokalisiert und isotrop verfeinert,   |
| R                          | = 0,051, $R_w$ = 0,053 ( $w = 1/\sigma^2(I)$ ),   |
| EOF                        | = 2,1, max. Restelektronendichte 0,15 e Å <sup>-3</sup> .                               |

<sup>a)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54254, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Das Molekül enthält einen Bicyclus, der aus einem Oxazolin- und einem Cyclopropanring besteht. Die beiden Ringe

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von 14

|               |          |                       |          |
|---------------|----------|-----------------------|----------|
| O(1) - C(1)   | 1.363(2) | C(8) - O(1) - C(1)    | 107.0(1) |
| O(1) - C(8)   | 1.442(2) | C(15) - N(1) - C(1)   | 106.8(2) |
| O(2) - C(24)  | 1.234(3) | C(27) - N(2) - C(25)  | 116.5(2) |
| N(1) - C(1)   | 1.282(2) | C(27) - N(2) - C(24)  | 125.3(2) |
| N(1) - C(15)  | 1.444(2) | C(25) - N(2) - C(24)  | 118.0(2) |
| N(2) - C(24)  | 1.343(3) | C(2) - C(1) - N(1)    | 126.2(2) |
| N(2) - C(25)  | 1.481(3) | C(2) - C(1) - O(1)    | 116.3(2) |
| N(2) - C(27)  | 1.468(3) | N(1) - C(1) - O(1)    | 117.5(2) |
| C(1) - C(2)   | 1.464(3) | C(22) - C(8) - C(15)  | 61.0(1)  |
| C(8) - C(9)   | 1.488(3) | C(22) - C(8) - O(1)   | 113.2(1) |
| C(8) - C(15)  | 1.547(3) | C(15) - C(8) - O(1)   | 102.8(1) |
| C(8) - C(22)  | 1.507(3) | C(9) - C(8) - O(1)    | 110.3(1) |
| C(15) - C(16) | 1.492(3) | C(22) - C(15) - C(8)  | 58.2(1)  |
| C(15) - C(22) | 1.551(3) | C(22) - C(15) - N(1)  | 115.6(2) |
| C(22) - C(23) | 1.520(3) | C(16) - C(15) - N(1)  | 114.4(2) |
| C(22) - C(24) | 1.520(3) | C(8) - C(15) - N(1)   | 105.9(1) |
| C(25) - C(26) | 1.511(4) | C(24) - C(22) - C(23) | 111.6(2) |
| C(27) - C(28) | 1.507(5) | C(24) - C(22) - C(15) | 123.9(2) |
|               |          | C(24) - C(22) - C(8)  | 115.4(2) |
|               |          | C(23) - C(22) - C(8)  | 120.1(2) |
|               |          | C(15) - C(22) - C(8)  | 60.8(1)  |
|               |          | C(22) - C(24) - N(2)  | 120.4(2) |
|               |          | C(22) - C(24) - O(2)  | 117.7(2) |
|               |          | N(2) - C(24) - O(2)   | 121.8(2) |

Tab. 4. Atomkoordinaten und thermische Parameter (Å<sup>2</sup>) von 14

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

| Atom  | x          | y         | z         | $U_{\text{eq}}$ |
|-------|------------|-----------|-----------|-----------------|
| O(1)  | 0.1371(1)  | 0.9800(1) | 0.3503(1) | 0.040           |
| O(2)  | 0.3117(1)  | 0.8550(1) | 0.2943(1) | 0.060           |
| N(1)  | 0.0209(1)  | 0.8398(1) | 0.3574(1) | 0.039           |
| N(2)  | 0.1996(1)  | 0.7080(1) | 0.2744(1) | 0.050           |
| C(1)  | 0.0409(2)  | 0.9232(2) | 0.3160(1) | 0.038           |
| C(2)  | -0.0294(2) | 0.9633(2) | 0.2343(1) | 0.040           |
| C(3)  | -0.1429(2) | 0.9335(2) | 0.2087(2) | 0.059           |
| C(4)  | -0.2099(2) | 0.9708(2) | 0.1317(2) | 0.073           |
| C(5)  | -0.1652(2) | 1.0369(2) | 0.0798(2) | 0.070           |
| C(6)  | -0.0538(2) | 1.0659(2) | 0.1042(2) | 0.065           |
| C(7)  | 0.0146(2)  | 1.0306(2) | 0.1816(1) | 0.051           |
| C(8)  | 0.1949(1)  | 0.9244(1) | 0.4277(1) | 0.036           |
| C(9)  | 0.2515(2)  | 1.0034(1) | 0.4945(1) | 0.037           |
| C(10) | 0.1864(2)  | 1.0806(2) | 0.5230(1) | 0.050           |
| C(11) | 0.2358(2)  | 1.1572(2) | 0.5830(2) | 0.057           |
| C(12) | 0.3520(2)  | 1.1576(2) | 0.6155(1) | 0.053           |
| C(13) | 0.4175(2)  | 1.0822(2) | 0.5873(1) | 0.053           |
| C(14) | 0.3676(2)  | 1.0052(2) | 0.5270(1) | 0.047           |
| C(15) | 0.1155(2)  | 0.8281(1) | 0.4314(1) | 0.038           |
| C(16) | 0.0862(2)  | 0.7788(2) | 0.5082(1) | 0.041           |
| C(17) | 0.1241(2)  | 0.8198(2) | 0.5911(1) | 0.054           |
| C(18) | 0.0891(3)  | 0.7753(2) | 0.6598(2) | 0.068           |
| C(19) | 0.0154(2)  | 0.6888(2) | 0.6465(2) | 0.068           |
| C(20) | -0.0210(2) | 0.6453(2) | 0.5653(2) | 0.062           |
| C(21) | 0.0134(2)  | 0.6904(2) | 0.4962(2) | 0.051           |
| C(22) | 0.2324(2)  | 0.8123(2) | 0.4110(1) | 0.039           |
| C(23) | 0.3223(2)  | 0.7549(2) | 0.4791(2) | 0.051           |
| C(24) | 0.2487(2)  | 0.7930(2) | 0.3210(1) | 0.043           |
| C(25) | 0.2202(3)  | 0.6922(2) | 0.1877(2) | 0.064           |
| C(26) | 0.1525(4)  | 0.7687(3) | 0.1212(2) | 0.091           |
| C(27) | 0.1353(2)  | 0.6231(2) | 0.3052(2) | 0.066           |
| C(28) | 0.0144(3)  | 0.6119(3) | 0.2543(3) | 0.094           |

sind über die gemeinsamen Atome C(8) und C(15) verknüpft. Der Abstand zwischen diesen beiden Atomen [1.547(3) Å] ist ebenso wie die Bindungslänge von 1.551(3) Å zwischen C(15) und C(22) größer als die in anderen Cyclopropanderivaten, in denen die C–C-Distanz im Mittel 1.510(26) Å beträgt<sup>13</sup>. Alle übrigen Abstände entsprechen den Erfahrungswerten. Der Interplanarwinkel zwischen den beiden Ringebenen beläuft sich auf 110°. Während der Oxazolinring dreifach Phenyl-substituiert ist, trägt das Brückenatom C(22) einen Methyl- und einen Diethylformamido-Substituenten.

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

## Experimenteller Teil

Umsetzungen und Aufarbeitungen erfolgten unter Inertgas. Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert. — <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-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: 40–60°C. *R<sub>f</sub>*-Werte beziehen sich auf DC-Tests.

*Pentacarbonyl[3-(dibenzoylamino)-1-(diethylamino)-2-methyl-3-phenyl-E-2-propenyliden]chrom(0)* (**5**), *1-(Dibenzoylamino)-3-(diethylamino)-2-methylinden* (**6**), *Pentacarbonyl[6-(diethylcarbamoyl)-1,3,5-triphenyl-4-oxa-2-aza-2,5-heptadienyliden]chrom(0)* (**7**), *[3-(Benzoylamino)-1-(diethylamino)-2-methyl-3-phenyl-2-propenyliden]pentacarbonylchrom(0)* (**9**): Zu einer Suspension von 505 mg (1.00 mmol) 3-(Benzoyloxy)-2-azaallenyl-Komplex **3**<sup>3)</sup> in 3 ml trockenem Ether gibt man bei 20°C in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 222 mg (2.00 mmol) **4**. Es entsteht eine rote Lösung. Anhand von DC-Tests (Petrolether/Dichlormethan 4:1, **3**: *R<sub>f</sub>* = 0.7) läßt sich zeigen, daß **3** nach ca. 1 h vollständig verbraucht ist. Man dampft ein (20°C/15 Torr), nimmt in 3 ml Toluol auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 40 × 2 cm). Mit Dichlormethan eluiert man eine gelbe Fraktion mit **5** [*R<sub>f</sub>* = 0.7 in Dichlormethan; 100 mg, 16%; Schmp. 158°C aus Dichlormethan/Petrolether (1:15) bei –20°C], anschließend eine rote Mischfraktion aus **7** und **9** im Verhältnis 2:1 [*R<sub>f</sub>* = 0.3 in Dichlormethan; 160 mg, rotes Öl, aus wenig Dichlormethan/Petrolether (1:15) bei –20°C Kristalle von **7**, 100 mg, 16%, neben fast farblosen Kristallen von **9**, 40 mg, 8%; **7**: Schmp. 88°C, Zers., aus Toluol/Petrolether bei –20°C; **9**: Schmp. 180°C, Zers., aus Dichlormethan/Petrolether 1:5 bei –20°C]. Mit Ether/Dichlormethan (1:1) erhält man anschließend eine farblose Fraktion von **6** [*R<sub>f</sub>* = 0.1 in Dichlormethan; 120 mg, 28%; Schmp. 142°C aus Dichlormethan/Petrolether (1:15) bei –20°C].

**5**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.73, 7.57 (je 2H, je „d“, je 2,6-H von 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO), 7.40–7.25 (11H, m, 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4.50, 4.03, 3.34, (1:2:1 H, 2 diastereotope NCH<sub>2</sub>); 2.05 (3H, s, CH<sub>3</sub>); 1.34, 1.16 (je 3H, je t, 2 CH<sub>3</sub> Et). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20°C): δ = 270.62 (Cr=C); 222.47, 216.19, [1:4, Cr(CO)<sub>5</sub>]; 174.03, 172.83 (je NCO); 145.94, 136.53, 123.48 (C-2,3 und C-*i* 3-Ph); 135.37, 134.96 (2 C-*i* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 132.41, 132.20, 128.54, 128.49, 128.30, 128.12 [1:1:2:2:2:2, 2 C(2-6) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]; 129.08, 127.98, 127.59 [2:1:2 C(2-6) 3-Ph]; 52.69, 48.43 (2 NCH<sub>2</sub>); 19.08 (2-CH<sub>3</sub>); 13.40, 12.78 (je CH<sub>3</sub> Et). — IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2056.1 (20), 1936.5 (90), 1928.8 (100) [ν(C≡O)]; IR (Film): 1689.6 (30), 1656.8 (20) [ν(O=C–N–C=O)]. — MS (70 eV):

*m/z* (%) = [M<sup>⊕</sup>] fehlt, 476 (1) [M – 5 CO], 385 (1.5) [476 – C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>], 371 (0.5) [476 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO], 305 (98) [476 – Cr – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO], 277 (30) [305 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 276 (100) [305 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 248 (40) [276 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] 406 (8), 405 (10) [476 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 324 (30) [405 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 246 (10), 203 (10) [324 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO], 202 (20), 105 (100). C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (616.6) Ber. C 64.28 H 4.58 N 4.54 Gef. C 63.92 H 4.54 N 4.55

**6**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.85, 7.78 [je 2H, je „d“, je 2,6-H der diastereotopen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO], 7.52–7.12 [10H, m, je 3- bis 5-H von 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO und (4–6)-H], 5.32 (2H, s, CH<sub>2</sub>Cl), 4.28 (1H, s, 1-H), 2.30 und 2.12 (je 2H, je m, je diastereotope NCH<sub>2</sub>), 1.80 (3H, s, 2-CH<sub>3</sub>), 0.88 (6H, t, 2 CH<sub>3</sub> Et). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 172.73, 172.06 (2 diastereotope C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO); 144.91, 143.39, 140.17, 134.94 (1:1:1:1, C-2,3,3a,7a); 134.41 und 134.29 (je C-*i* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO); 132.20, 132.34, 128.23, 128.29, 128.37, 128.43 (1:1:2:2:2:2, 2 C(2-6) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 127.29, 124.85, 124.30, 117.42 [C-(4-7)]; 67.92 (C-1), 53.31 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 44.82 (2 NCH<sub>2</sub>), 14.33 (2 CH<sub>3</sub> Et), 12.22 (2-CH<sub>3</sub>). — IR (Film), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 1689.9 (100) [ν(NC=O)], 1257.6 (100) [ν(C–N)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 424 (20) [M<sup>⊕</sup>], 409 (4), 353 (8) [M – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 319 (40) [M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO], 248 (10), 232 (10), 216 (20) [319 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN], 200 (20) [319 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCO], 105 (100).

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (424.6 + 84.8) Ber. C 68.37 H 5.94 N 5.50 Gef. C 68.35 H 5.81 N 5.42

**7**: <sup>1</sup>H-NMR [CDCl<sub>3</sub>; bei –20°C beobachtet man Resonanzlinien zweier Isomere A:B = 5:3 (Werte von B in Klammern)]: δ = 7.52–7.00 (13H, m, 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.60 (6.89) (2H, „d“, 2,6-H C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.30 (1H, s, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, der Komplex kristallisiert unter Einschluß eines halben Äquivalents Dichlormethan); 3.70, 3.40, 3.20 (3.90, 3.75, 3.35, 3.10) (2:1:1 bzw. 1:1:1:1, je m, diastereotope NCH<sub>2</sub>); 2.06 (2.02) (3H, s, CH<sub>3</sub> C-7), 1.30 und 1.03 (je 3H, je t, CH<sub>3</sub> Et). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, bei –20°C): δ = 267.33 (272.79) (Cr=C); 225.16, 217.00 (224.32, 216.68) [1:4, Cr(CO)<sub>5</sub>]; 167.39 (168.30) (CONET<sub>2</sub>); 143.11, 141.87, 132.18, 131.40, 125.46, 123.60, (146.20, 144.15, 132.32, 132.03, 125.29, 122.18) (1:1:1:1:1:1, C-3,5,6 und 3 C-*i* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 131.83, 131.30, 128.97, 128.83, 128.20, 128.13, 127.93, 127.62 (131.59, 131.34, 128.80, 128.72, 128.66, 128.40, 127.98, 127.16) [1:1:2:2:2:2:2:2, 3 C(2-6) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]; 53.51 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 42.12, 38.25 (42.48, 38.25) (2 NCH<sub>2</sub>); 15.84, 14.14, 12.76 (14.03, 14.42, 12.44) (3 CH<sub>3</sub>). — IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2056.1 (20), 1936.5 (100, Schulter) [ν(C≡O)]; IR (Film): 1813.1 (10) und 1762.9 (20), 1668.4 (30) [CONET<sub>2</sub>]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = [M<sup>⊕</sup>] fehlt, 504 (1) [M – 4 CO], 476 (2) [M – 5 CO], 424 (0.5) [Ligand], 406 (8), 405 (10) [476 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 324 (30) [405 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 246 (10), 203 (10), 202 (20), 105 (100).

C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (616.6) Ber. C 64.28 H 4.58 N 4.54 Gef. C 64.01 H 4.89 N 4.27

**9**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.20 (1H, s, breit, NH), 7.87 [2H, „d“, 2,6-H C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO], 7.57–7.45 und 7.35–7.25 (4:4, je m, 2 bis 6-H) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und 3 bis 5-H C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4.33, 4.03, 3.66 [2:1:2 H, 2 diastereotope NCH<sub>2</sub>]; 2.05 (3H, s, CH<sub>3</sub>); 1.42, 1.28 (je 3H, je t, 2 CH<sub>3</sub> Et). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20°C): δ = 270.99 (Cr=C); 222.53, 216.96 [1:4, Cr(CO)<sub>5</sub>]; 166.79 (NCO); 143.56, 136.82, 133.83, 118.94 (C-2,3, 2 C-*i* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 52.83, 49.71 (je NCH<sub>2</sub>); 18.63 (2-CH<sub>3</sub>); 13.65, 13.11 (je CH<sub>3</sub> Et). — IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2052.3 (50), 1971.2 (20), 1915.3 (100, Schulter) [ν(C≡O)]; IR (Film): 3300 (10, breit) [ν(N–H)], 1637.6 (20) und 1512.2 (20) [Amid I und II]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = [M<sup>⊕</sup>] fehlt, 428 (1) [M – 3 CO], 400 (2), 372 (7) [M – 5 CO], 320 (1) [372 – Cr], 304 (16), 301 (6) [372 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 289 (16) [304 – CH<sub>3</sub>], 260 (20) [289 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 259 (20), 227 (20) [304 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 202 (26), 129 (42), 115 (54), 105 (100).

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (512.6) Ber. C 60.94 H 4.72 N 5.47 Gef. C 60.67 H 4.76 N 5.50

3-(Benzoylamino)-2-methyl-1H-inden-1-on (**10**) durch Hydrolyse von **6**: 212 mg (0.50 mmol) **6** werden mit 57 mg (1.00 mmol) KOH in 3 ml Ethanol erwärmt (30 min, 80°C). Die Lösung wird rot. Anhand von DC-Tests wird sichergestellt, daß **6** vollständig verbraucht ist. Man dampft ein (20°C/20 Torr), versetzt mit 10 ml Dichlormethan und 0.5 ml 2 N HCl, trennt die organische Phase ab, trocknet mit Natriumsulfat und chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm) mit Ether/Petrolether (1:1). Gelbe Zone mit **10** [ $R_f = 0.3$ , Schmp. 172°C, gelbe Kristalle aus Ether/Petrolether (1:1) bei 20°C]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.93$  (3H, „d“, 2,6-H  $\text{COC}_6\text{H}_5$  und NH), 7.62 und 7.55 (1:2, je „t“, 4-H und 3,5-H  $\text{COC}_6\text{H}_5$ ), 7.41 (1H, dd,  $^3J = 7$  Hz,  $^4J = 1$ , 4-H Inden), 7.30 (1H, td,  $^3J = 7$  und 7 Hz,  $^4J = 1$ , 5-H Inden), 7.20 (1H, t,  $^3J = 7$  und 7 Hz, 6-H Inden), 7.14 (1H, d,  $^3J = 7$  Hz, 7-H Inden), 1.90 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ). — IR (Film):  $\text{cm}^{-1}$  (%), 3296 breit [ $\nu(\text{N-H})$ ], 1707.0 (60), 1660.7 (60), 1629.8 (70), 1595.1 (90), 1577.8 (100), 1512.2 (70), 1487.1 (60), 1456.3 (80), 1446.6 (70) [Amid I und II sowie  $\nu(\text{C=O})$  eventuell von zwei Konformationsisomeren]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 263 (6) [ $\text{M}^{\oplus}$ ], 235 (12) [ $\text{M} - \text{CO}$ ], 105 (100) [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ].

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2$  (263.3) Ber. C 77.55 H 4.98 N 5.32  
Gef. C 77.35 H 5.17 N 5.25

*N,N*-Diethyl-2-phthalidylidenpropanamid (**12**) und 2-(Diethylcarbamoyl)-2-methyl-1,3-indandion (**13**) durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit **4**: Zu einer Suspension von 148 mg (1.00 mmol) Phthalsäureanhydrid in einem 5-ml-Glasgefäß tropft man unter Rühren eine Lösung von 111 mg (1.00 mmol) **4** in 3 ml Ether. Die Reaktion ist leicht exotherm. In 0.5 bis 1 h bei 20°C scheiden sich farblose Kristalle von **13** ab [180–200 mg, 69–77%, Schmp. 94°C aus Ether,  $R_f = 0.5$  in Petrolether/Ether (2:1)]. Die Mutterlauge wird eingedampft, der Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Mit Petrolether/Ether (2:1) eluiert man restliches **13** und anschließend **12** [20–40 mg, 8–16%,  $R_f = 0.3$ , farblose Kristalle aus Ether/Petrolether (1:20) bei –15°C, Schmp 88°C].

**12**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.92$  und 7.59 (je 1H, je d,  $^3J = 8$  Hz), 7.62 und 7.52 (je 1H, je t,  $^3J = 8$  und 8 Hz), 3.63 und 3.45 (je 2H, je q, je  $\text{NCH}_2$ ), 2.26 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 und 1.11 (je 3H, je t, je  $\text{CH}_3$  Et). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 167.7$  und 165.9 (CO–O und  $\text{CONEt}_2$ ); 142.6, 137.0, 124.7 (C-1, 4, 9); 134.3, 129.7, 125.1, 122.0 (C-5 bis 8); 115.2 (= C–Me); 42.5, 38.7 (je  $\text{NCH}_2$ ); 15.2, 14.0, 12.3 (je  $\text{CH}_3$ ). — IR (Film),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu} = 1762.2$  (100) [ $\nu(\text{C=O})$  Lacton], 1627.9 (100) [ $\nu(\text{C=O})$  Amid]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 259 (16) [ $\text{M}^{\oplus}$ ], 244 (4) [ $\text{M} - \text{CH}_3$ ], 215 (24) [244 – Et], 214 (20), 204 (12), 187 (100) [215 – CO], 159 (42) [187 – CO], 131 (60), 103 (62).

**13**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.10$  und 7.90 (je 2H, AA'XX'-System,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3.30 und 3.00 (je 2H, je „s“ breit, je  $\text{NCH}_2$ ), 1.70 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 1.10 und 1.00 (je 3H, je „s“ breit, je  $\text{CH}_3$  Et). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 197.6$  (2 C=O, C-1,3), 164.8 ( $\text{CONEt}_2$ ), 140.2 (2 C, C-3a,7a), 140.2 und 136.0 (je 2 C, C-4,7 und C-5,6), 62.6 (C-2), 41.0 (2 C, breit,  $\text{NCH}_2$ ), 20.2 (C-2), 12.6 (2 C, breit,  $\text{CH}_3$  Et). — IR (Film),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu} = 1737.9$  (60), 1703.1 (80), 1645.3 [ $\nu(\text{CONEt}_2)$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 259 (40) [ $\text{M}^{\oplus}$ ], 244 (8), 215 (40) [244 – Et], 200 (20) [215 – Me], 187 (100) [215 – CO], 159 (80) [187 – CO], 131 (60), 103 (50), 72 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_3$  (259.3) Ber. C 69.48 H 6.61 N 5.40  
**12**: Gef. C 69.54 H 6.65 N 5.41  
**13**: Gef. C 69.11 H 6.51 N 5.32

endo-6-(Diethylcarbamoyl)-exo-6-methyl-1,3,5-triphenyl-2-oxa-4-aza-bicyclo[3.1.0]hex-3-en (**14**) durch Thermolyse von **7**: Man erwärmt eine Lösung von 62 mg (0.10 mmol) **7** in trockenem Toluol auf 80°C. Anhand von DC-Tests wird gezeigt, daß **7** nach 45 min

vollständig verbraucht ist. Bei der Chromatographie an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm) mit Dichlormethan/Ether (10:1) eluiert man **14** [ $R_f = 0.2$  in Dichlormethan/Ether (10:1), 40 mg, 94%, farblose Kristalle, Schmp. 118°C, aus Ether/Petrolether (1:5) bei –20°C]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 8.00$ , 7.60, 7.48 (je 2H, je „d“, je 2,6-H von 3  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.50–7.30 (9H, m, 3 bis 5H von 3  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 3.50 und 2.90 (3:1, je m,  $\text{NEt}_2$ ), 1.50 (3H, s, 6- $\text{CH}_3$ ), 1.32 und 0.60 (je 3H, je t, je  $\text{CH}_3$  Et). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.6$  und 161.8 (C-3 und COEt); 130.6, 128.9, 126.1, (je *i*-C von 3  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 131.4, 131.0, 128.9, 128.5, 128.3, 128.0, 127.6, 127.0 (2:1:1:2:2:4:2:1, je CH von 3  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 78.0, 66.8, 34.8 (C-1,5,6 des Cyclopropanrings); 41.7 und 38.4 ( $\text{NEt}_2$ ); 16.4, 13.6, 12.1 (je  $\text{CH}_3$ ). — IR (Film),  $\text{cm}^{-1}$ :  $\tilde{\nu} = 1639.5$  [ $\nu(\text{C=O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 424 (1) [ $\text{M}^{\oplus}$ ], 406 (6), 405 (8), 334 (20), 324 (60) [ $\text{M} - \text{CONEt}_2$ ], 319 (6) [ $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ], 306 (12), 246 (10), 202 (22), 152 (10), 151 (10), 105 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$  (424.6) Ber. C 79.22 H 6.65 N 6.60  
Gef. C 79.22 H 6.76 N 6.53

2,4,5-Triphenyloxazol (**15**) durch Thermolyse von **3**: Eine Suspension von 252 mg (0.50 mmol) **3** in 2 ml trockenem Toluol wird in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß unter Rühren 5 h auf 100°C erwärmt. Vorsicht, es entsteht ein Überdruck ( $\text{CO}_2$ )! Man chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm) mit Petrolether/Dichlormethan (1:1). Nach einem farblosen Vorlauf von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  erhält man das in Lösung bläulich fluoreszierende **15** [ $R_f = 0.4$  in Petrolether/Dichlormethan (1:1), 60 mg, 40%, Schmp. 116°C, Lit.<sup>14</sup> 116°C]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.18$ , 7.75, 7.65 (je 2H, je „d“, je 2,6-H von 3  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.50–7.30 (9H, m, 3- bis 5-H von 3  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 159.9$  (C-2), 145.3 (C-5), 136.6 (C-4); 132.4, 128.8, 127.2 (je *i*-C von 3  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 130.1, 128.7, 128.6, 128.3, 128.1, 128.0, 126.3, 126.2 (1:2:4:1:1:2:2:2, 3  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 297 (40) [ $\text{M}^{\oplus}$ ], 269 (30) [ $\text{M} - \text{CO}$ ], 166 (40) [269 –  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ], 165 (100), 105 (50) [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ].

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}$  (297.4) Ber. C 84.82 H 5.08 N 4.71  
Gef. C 84.74 H 4.92 N 4.72

#### CAS-Registry-Nummern

**3**: 117497-95-7 / **4**: 4231-35-0 / **5**: 123810-12-8 / **6**: 123775-95-1 / **7-A**: 123877-53-2 / **7-B**: 123775-97-3 / **9**: 123775-98-4 / **10**: 101600-58-2 / **11**: 85-44-9 / **12**: 36692-55-4 / **13**: 36692-53-2 / **14**: 123775-96-2 / **15**: 513-34-2 /  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ : 13007-92-6

42. Mitteilung; R. Aumann, H.-D. Melchers, H.-J. Weidenhaupt, *Chem. Ber.* **123** (1990) 351.
- H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **197** (1980) 303; H. Fischer, U. Schubert, R. Märkl, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3412; H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **263** (1984) 201; F. Seitz, H. Fischer, J. Riede, *ibid.* **287** (1985) 87.
- R. Aumann, S. Althaus, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **122** (1989) 357.
- D. C. Yang, V. Dragisich, W. D. Wulff, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 307.
- R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1139.
- R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 599, voranstehend.
- H. Fischer, R. Aumann, 1989, unveröffentlicht.
- C. Krüger, Mülheim 1989.
- R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **122** (1989) 365.
- C. O. Meese, W. Walter, M. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2259; W. Walter, C. O. Meese, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2463.
- P. Hofmann, M. Hämmerle, *Angew. Chem.* **101** (1989) 940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 908.
- J. Ficini, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* (1969) 1427; R. Fuks, H. G. Viehe, *Chem. Ber.* **103** (1970) 564; 573.
- F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1.
- W. B. Lesli, G. W. Watt, *J. Org. Chem.* **7** (1942) 73.

[258/89]