

Organische Synthesen mit Übergangsmetall-Komplexen, 56¹⁾

Homopyrrole und Dihydropyridine aus *N*-Vinylaminocarben-Eisenkomplexen und Alkinen durch Cyclisierung intermediärer 5-Aza-1-metalla-1,3,6-triene

Rudolf Aumann^{*a}, Beate Trentmann^a, Carl Krüger^{*b} und Frank Lutz^{*b}Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster^a,
Orléans-Ring 23, W-4400 MünsterMax-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Lembkestraße 5, W-4330 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 17. Mai 1991

Key Words: Homopyrroles, mono- and bicyclic / [3 + 2] Cycloadditions of *N*-vinylaminocarbene iron complexes to alkynes / 5-Aza-1-ferra-1,3,6-trienes / Intramolecular cyclopropanation, metal-induced / 2*H*-Pyrrolium tricarboxyl iron complexes / Pyridine, 1,2-dihydro-, tricarboxyl iron complexes

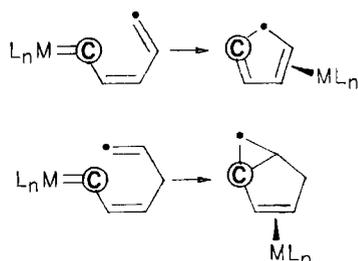
Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 56¹⁾. – Homopyrroles and Dihydropyridines from *N*-Vinylaminocarbene Iron Complexes and Alkynes by Cyclisation of Intermediate 5-Aza-1-metalla-1,3,6-trienes

2,3-Homopyrroles **5** and dihydropyridines **7**, **8** are obtained by the light-induced addition of alkynes **4a–d** ($\text{RC}\equiv\text{CR}^1$; R, $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CO}_2\text{CH}_3$) to the *N*-vinylaminocarbene iron complex (= 3-aza-1-ferra-1,4-diene) **3**. The formation of the *N*-heterocycles **5** and **7** as well as that of the pyrrolium carbonylferrates **6** can be explained by assuming the chelated 5-aza-1-ferra-1,3,6-trienes **A** to be key intermediates in this reaction. Stereochemical considerations lead to the conclusion that the

ring expansion of the 4 1/2-membered ring of **3** to the 6 1/2-membered ring of **A** occurs without prior π decomplexation by the insertion of a $\text{C}\equiv\text{C}$ unit into the $\text{M}=\text{C}$ bond. NMR measurements and MNDO calculations suggest that the bicyclic homopyrroles **5** are in equilibrium with the novel monocyclic homopyrrole species **9**. The structure of **6c** has been established by X-ray diffraction analysis.

Im Rahmen systematischer Studien zur Chemie von 1-Metallatrienen haben wir kürzlich erstmals die Cyclisierung von 1-Metalla-1,3,5-trienen zu Cyclopentadien-Komplexen^{2,3)} beschrieben (Schema 1). Wir berichten nunmehr über Untersuchungen zur Cyclisierung homologer 1-Metalla-1,3,6-triene zu Bicyclo[3.1.0.]penten-Systemen (Schema 1).

Schema 1. Typisierung der 1-Metalla-1,3,5-trien/Cyclopentadien-Umlagerung sowie der 1-Metalla-1,3,6-trien/Bicyclo[3.1.0.]penten-Umlagerung [$\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5, \text{W}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_4$]

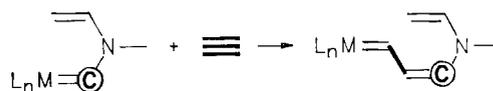


1-Metalla-1,3,6-triene sind (im Gegensatz zu 1-Metalla-1,3,5-trienen³⁾) bisher weder in Substanz gefaßt noch anderweitig charakterisiert worden; ihre Eigenschaften sind unbekannt. Einige Grundreaktionen dieser Verbindungsklasse

^{*)} Kristallstruktur-Analyse.

lassen sich jedoch anhand von Modellbetrachtungen vorhersagen. So bestehen geometrisch günstige Voraussetzungen für eine intramolekular ablaufende Cyclopropanierung (Schema 1), falls die mittlere C=C-Bindung *cis*-Konfiguration aufweist. Reaktionen dieses Typs sind Gegenstand vorliegender Untersuchung. Um auszuschließen, daß eventuell eine Isomerisierung der Substrate zu konjugierten Systemen (z.B. unter katalysierter 1,3-Wasserstoffwanderung von C5 nach C7) der beabsichtigten Umwandlung den Rang abläuft, haben wir 5-Aza-1-metalla-1,3,6-triene ($\text{L}_n\text{M} = \text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{NR}-\text{C}=\text{C}$) als Ausgangsmaterialien ins Auge gefaßt. Diese sollten als Chelatkomplexe eingesetzt werden, um die für den Ringschluß günstige (*E*)-Konfiguration der mittleren C=C-Bindung zu gewährleisten.

Schema 2. Gewinnung von 5-Aza-1-metalla-1,3,6-trienen durch Insertion von Alkinen in M=C-Bindungen von 3-Aza-1-metalla-1,4-dienen

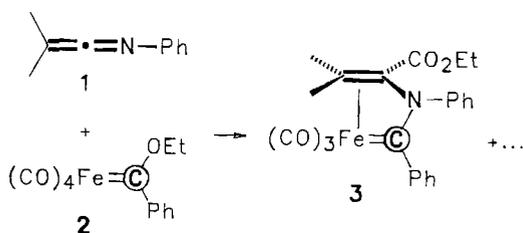


Als Verfahren zur Erzeugung von 5-Aza-1-metalla-1,3,6-trienen bietet sich die Kettenverlängerung um zwei Kohlenstoffatome durch Insertion von $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheiten in $\text{M}=\text{C}$ -Bindungen von *N*-Vinylaminocarben-Komplexen (= 3-

Aza-1-metalla-1,4-dien, $L_nM=C-NR-C=C$) an (Schema 2). Im Prinzip sind Insertionsreaktionen dieses Typs in letzter Zeit mehrfach beschrieben worden⁴⁾.

Andererseits waren speziell *N*-Vinylaminocarben-Komplexe als Ausgangsmaterialien bisher nicht zugänglich. Wir erhielten den für unsere Untersuchungen gut geeigneten *N*-Vinylaminocarben-Eisen-Chelatkomplex **3** aus einfachen Grundkörpern **1** und **2** gemäß Schema 3⁵⁾.

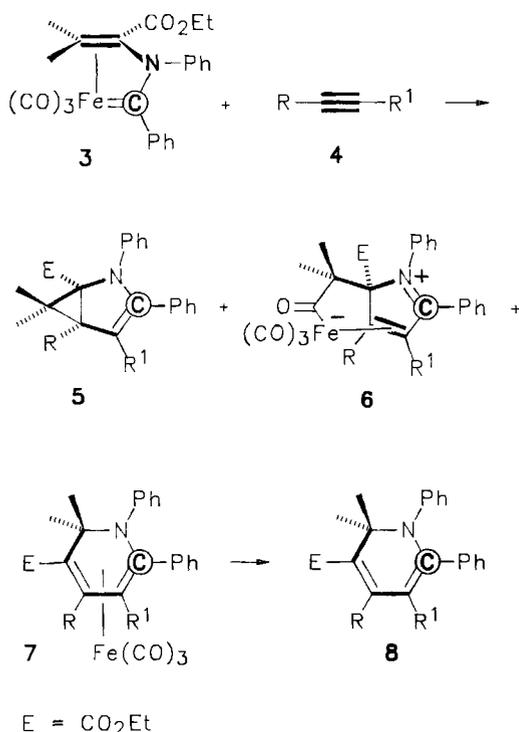
Schema 3. Darstellung des 3-Aza-1-ferra-1,4-diens **3** durch Addition des Ketenimins **1** an den Ethoxycarben-Eisenkomplex **2**⁵⁾



Addition von Alkinen **4** an den *N*-Vinylaminocarben-Komplex **3**

Der Carbenligand von **3** ist durch Ausbildung eines 4 1/2-gliedrigen Chelattrings in der „richtigen“ Konfiguration fixiert. Laut Kristallstruktur-Analyse⁵⁾ stehen $M=C$ - und $C=C$ -Bindung gekreuzt und bilden einen Diederwinkel von 111.3° . Für eine beabsichtigte Ringaufweitung des 4 1/2- zum 6 1/2-Ring durch Insertion einer $C\equiv C$ -Einheit ist diese Konfiguration günstig. Aus diesem Grund sowie unter Berücksichtigung der Produktzusammensetzung (Schema 4)

Schema 4. Verknüpfungsmuster von *N*-Heterocyclen **5**–**8** aus dem *N*-Vinylaminocarben-Komplex **3** und Alkinen **4** (R und R^1 s. Tab. 1)



und der hohen Gesamtausbeuten (Tab. 1) favorisieren wir die Vorstellung, daß die Insertion des Alkins in die $M=C$ -Bindung *ohne* vorherige Öffnung des Chelattrings eintritt (Schema 5). Eine Dekomplexierung der Alken-Einheit durch das Alkin könnte eventuell eine Konfigurationsänderung von *cis* nach *trans* bezüglich der $C2-N$ -Bindung⁶⁾ zur Folge haben, die ungünstig für den weiteren Reaktionsablauf wäre.

Bei der Umsetzung des *N*-Vinylaminocarben-Eisenkomplexes **3** mit Alkinen **4a**–**d** entstehen mehrere Produkte. Unter diesen befinden sich jedoch keine 5-Aza-1-ferra-1,3,6-triene. Wahrscheinlich sind diese kinetisch labil, vor allem dann, wenn ihre Konfiguration die Bildung eines 6 1/2-Rings vom Typ **A** (Schema 5) ermöglicht. Wird die Reaktion von **3** mit **4** photochemisch eingeleitet (Hg-Hochdruck-Brenner, $20^\circ C$), so erhält man als Hauptprodukte Homopyrrole **5** und Dihydropyridine **7** bzw. **8** (Schema 4). Die relativen Produktanteile (Tab. 1) hängen vom jeweils eingesetzten Alkin ab.

Tab. 1. Einfluß von Substituenten R und R^1 des Alkins **4** auf die Produktzusammensetzung der lichtinduzierten Reaktion von **3** mit **4a**–**d** (isolierte Ausbeuten)

4	R	R^1	5:6:7:8	[5 + 6 + 7 + 8] (%)
a	CH ₃	CH ₃	^{a)} ; ^{a)} ; 1: ^{b)}	79
b	Ph	H	^{a)} ; ^{a)} ; 1: ^{b)}	74
c	CO ₂ CH ₃	H	4: ^{a)} ; 1: ^{a)} ; 3.5	93
d	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	8.9: 1: ^{a)} ; 1.6	80

^{a)} In der Reaktionsmischung nicht nachweisbar. — ^{b)} Laut ¹H-NMR-Spektrum liegt **8** in der ursprünglichen Reaktionsmischung nicht vor, sondern bildet sich erst beim Chromatographieren an Kieselgel. — ^{c)} **5c** hydrolysiert beim Chromatographieren an Kieselgel teilweise zu **11c**. Die Ausbeuten beziehen sich auf die Produktzusammensetzung vor der Chromatographie und wurden anhand von ¹H-NMR-Spektren ermittelt.

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß eine intramolekulare Cyclopropanierung von **3** zu **5** gemäß Schema 4 bevorzugt mit elektronenarmen Alkinen **4c**, **d** eintritt. Mit anderen Alkinen **4a**, **b** entstehen hauptsächlich Dihydropyridine **7**, **8**. Ob letztere überwiegend als Dien-Komplexe **7** oder als metallfreie Systeme **8** isoliert werden, hängt von den Bedingungen der Aufarbeitung ab. Dihydropyridin-Komplexe **7a**, **b** zersetzen sich bereits beim Chromatographieren an Kieselgel zu metallfreien Derivaten **8a**, **b**.

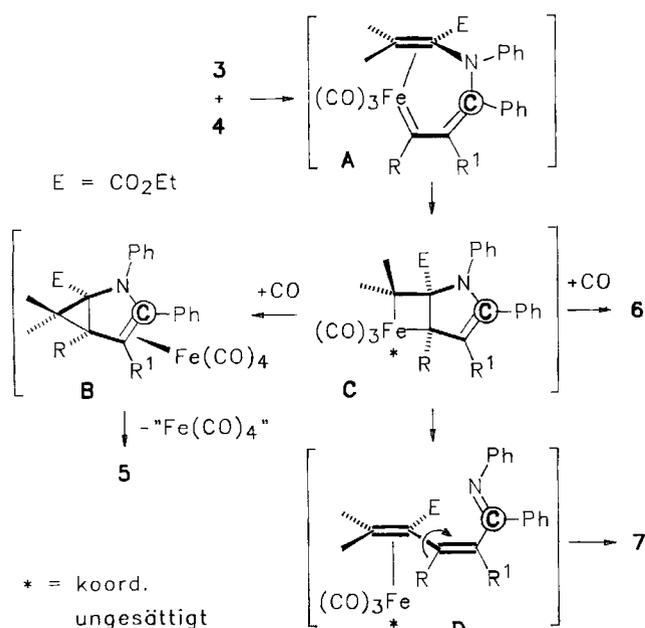
Wenngleich bei der lichtinduzierten Reaktion von **3** mit **4** Primäraddukte nicht isoliert wurden, so läßt sich dennoch der Reaktionsablauf aus den Strukturen der Produkte plausibel rekonstruieren. Den „roten Faden“ zum Verständnis liefert letztlich die Struktur des zwitterionischen Pyrrolium-Komplexes **6c**.

Überlegungen zum Reaktionsablauf

Die in Schema 4 angegebenen Umwandlungen sind sowohl in präparativer als auch in mechanistischer Hinsicht von Interesse. 2-Azabicyclo[3.1.0]hex-3-ene wurden bisher vor allem mit elektronenziehenden *N*-Alkylcarbonyl-⁷⁾, u.W.

nicht jedoch mit *N*-Alkyl- bzw. *N*-Arylsubstituenten hergestellt. Die Verbindungen sind thermisch beständig und isomerisieren erst bei 260°C. Dabei bilden sich Dihydropyridine **8**. Um zu entscheiden, ob unter den von uns angewandten Reaktionsbedingungen die Dihydropyridine **8** eventuell aus den entsprechenden Homopyrrolen **5** entstehen, wurden in Kontrollexperimenten **5c,d** in Gegenwart von Eisencarbonyl photolysiert bzw. in inertem Lösungsmittel bis 150°C erwärmt. Da in beiden Fällen keine Dihydropyridine **8** erhalten wurden, gehen wir davon aus, daß die *N*-Heterocyklen **5** und **8** nebeneinander auf verschiedenen Reaktionswegen aus **3** und **4** entstehen (Schema 5).

Schema 5. Überlegungen zur Bildungsweise der *N*-Heterocyklen **5**, **6** und **7** aus dem *N*-Vinylaminocarben-Eisenkomplex **3** und Alkinen **4**



Man kann sich vorstellen, daß die Bicyclen **C** aus 5-Aza-1-ferra-1,3,6-trienen **A** hervorgegangen sind. Demnach wäre **A** ein Primärprodukt der Reaktion von **3** mit **4**. Für die Umlagerung von **A** nach **C** muß **A** eine „geschlossene“ Konfiguration aufweisen (Schema 5), wie sie bei einer Insertion der $C\equiv C$ -Bindung von **4** in die $Fe=C$ -Bindung von **3** ohne vorherige Dekomplexierung der π -Alkeneinheit entstünde (s.o.).

C könnte durch reduktive Eliminierung über einen bicyclischen [3.1.0]-Komplex **B** ein Homopyrrol **5** ergeben. Auch lassen sich aus **C** durch Insertion von Kohlenmonoxid in die Fe,C - σ -Bindung die stabilen Acyl-Komplexe **6** ableiten. Durch Fragmentierung von **C** gelangt man ferner zu 1-Aza-1,3,5-trien-Komplexen **D** und von diesen durch Electrocyklisierung zu Dihydropyridinen **7**.

Dabei läßt sich zwanglos erklären, warum in den sechsgliedrigen *N*-Heterocyklen das Stickstoffatom nicht an das mittlere, sondern an das *endständige* Kohlenstoffatom der ursprünglichen CCN-Einheit von **1** gebunden ist. Die Kon-

figuration von **7b** wurde durch eine Kristallstruktur-Analyse gesichert⁸⁾.

Spektroskopie und Moleküldynamik der Homopyrrole **5**

Charakteristisch für die 2,3-Homopyrrole **5** sind die ¹³C-NMR-Signale des Cyclopropanrings [z.B. **5c**: $\delta(C1) = 22.9$, (C5) 50.5, (C6) 66.0] sowie der Enamin-Einheit [**5c**: $\delta(C3) 145.6$, (C4) 102.9]. Die Verbindungen fluktuieren⁹⁾. In den ¹H-NMR-Spektren von **5c** und **d** sind die Signale der *endo*- und *exo*-ständigen Methylgruppen am Cyclopropanring in der Kälte getrennt und scharf. Beim Erwärmen erfolgt eine Linienverbreiterung und schließlich eine Koaleszenz (T_c **5c**: 10°C bei 360 MHz; **5d**: 150°C bei 300 MHz). Entsprechendes gilt für die ¹H-NMR-Signale der diastereotopen OCH₂-Gruppen, nicht jedoch für die der übrigen Wasserstoffatome. Letztere bleiben im gesamten Temperaturbereich (abgesehen von einer geringfügigen Temperaturdrift) praktisch unverändert.

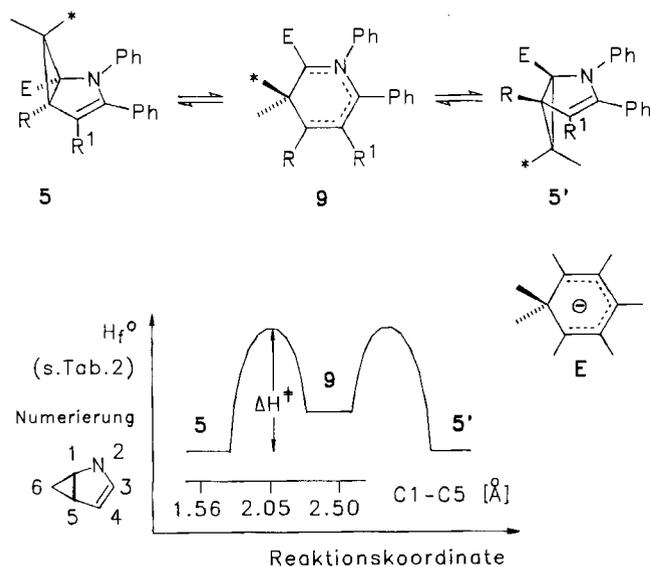
Wir führen den Austausch der magnetischen Umgebungen der beiden 6-CH₃-Gruppen sowie der OCH₂-Protonen auf eine Ringinversion $5 \rightleftharpoons 5'$ am Cyclopropanring zurück und ermitteln nach dem üblichen Näherungsverfahren¹⁰⁾ ΔG^\ddagger für **5c**: 12.8 kcal/mol ($\Delta\nu = 260.2$ Hz, $T_c = 283$ K), für **5d**: 19.5 kcal/mol ($\Delta\nu = 262.6$ Hz, $T_c = 423$ K).

Bicyclische und monocyclische Homopyrrole

Über den Mechanismus der Umlagerung $5 \rightleftharpoons 5'$ geben die NMR-Messungen keinen Aufschluß. Im Prinzip bestehen mehrere Möglichkeiten für entsprechende Bindungsreorganisationen, von denen den „Least-Motion“-Prozessen jedoch besondere Bedeutung zukommt. Für 2,3-Homofurane ist bereits früher postuliert worden, daß deren Racemisierung auf eine intermediäre Öffnung der zentralen C1–C5-Bindung des Cyclopropan zurückzuführen sei⁹⁾. Der aus Gründen der Ringspannung notwendigerweise disrotatorische Verlauf der entsprechenden Ringöffnung von **5** wäre im Einklang mit den Woodward-Hoffmann-Regeln.

Anhand von MNDO-Rechnungen¹¹⁾ läßt sich die entartete Umlagerung $5d \rightleftharpoons 5d'$ gut simulieren (Tab. 2). Für die zentrale Bindung des Cyclopropanrings errechnet man C1–C5 = 1.56 Å (Schema 6). Bei stufenweiser Vergrößerung dieses Abstands auf 2.50 Å steigt der ΔH^\ddagger -Wert zunächst an und erreicht ein Maximum bei 2.05 Å, um anschließend kontinuierlich abzufallen bis zu einem Minimum bei C1–C5 = 2.50 Å. Daß es sich bei diesem um ein echtes Minimum handelt, zeigen die dazu berechneten Schwingungsfrequenzen. Diese weisen ausnahmslos positive Werte auf. **9** ist demnach als Zwischenstufe ausgewiesen. Man kann daher davon ausgehen, daß neben bicyclischen Homopyrrolen **5** auch monocyclische Homopyrrole **9** existieren. **5** und **9** liegen im Gleichgewicht miteinander. Homopyrrole vom Typ **9** sind bisher nicht beschrieben worden. Sie sind u.a. auch insofern von Interesse, als sie Stickstoff-analoge Verbindungen zu Cyclohexadienyl-Anionen vom Typ **E** darstellen, die z.B. als „Meisenheimer-Salze“ lange bekannt sind.

Schema 6. Monocyclische Homopyrrole **9** als Zwischenstufen der entarteten Umlagerung der bicyclischen Homopyrrole **5** in **5'**



Wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, ergibt sich bei **5d** eine überraschend gute Übereinstimmung zwischen ΔG^\ddagger (gemessen) und ΔH^\ddagger (berechnet nach MNDO).

Tab. 2. Nach dem MNDO-Verfahren¹¹⁾ berechnete Bildungsenthalpien ΔH_f° für **5c,d**, die Übergangszustände **5c*** und **9c,d** mit den zugehörigen Bindungsabständen C1–C5 in Å (in Klammern) sowie berechnete Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger [kcal/mol] für die entartete Umlagerung von **5c,d** verglichen mit den anhand dynamischer ¹H-NMR-Spektren ermittelten ΔG^\ddagger -Werten

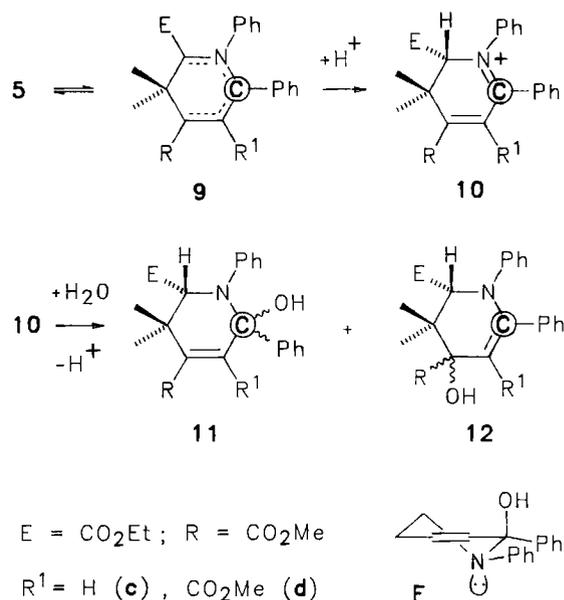
	5c	5c*	9c	5d	5d*	9d
ΔH_f°	-54.29	-37.60	-49.43	-135.13	-115.43	-123.38
	(1.57)	(2.05)	(2.50)	(1.57)	(2.05)	(2.48)
ΔH^\ddagger	16.69			19.70		
ΔG^\ddagger	12.8			19.5		

Hydrolyse der Homopyrrole **5** bzw. **9**

5 und **9** sollten auf Grund ihrer unterschiedlichen Ladungsverteilung auch eventuell unterschiedliche Hydrolyseprodukte bilden. Laut MNDO-Rechnungen weist C1 (s. Numerierung in Schema 6) in den Monocyclen **9** eine deutlich höhere negative Ladung auf als in den Bicyclen **5**. Entsprechend sollte die Protonierung von **9** an C1, die von **5** hingegen an C4 erfolgen. Anhand von ¹H-NMR-Spektren ließ sich zeigen, daß bei der Protonierung von **5** Imminium-Ionen **10** entstehen. Als Hydrolyseprodukte von **5c,d** wurden Tetrahydropyridine **11c** bzw. **12d** mit 95% Ausbeute in isomerenreiner Form erhalten. Deren Konfiguration konnte experimentell zwar nicht ermittelt werden; wir gehen jedoch davon aus, daß ein nucleophiler Angriff von Wasser an C3 von **10** senkrecht zur Ringebene einerseits kinetisch begünstigt ist und andererseits zum thermodynamisch stabileren Produkt mit der Konfiguration **F** führt. **F** ist sowohl durch ein niedriges Dipolmoment μ als auch durch eine äquato-

riale Anordnung beider Phenylgruppen begünstigt. **11d** und **12d** ($R = R^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$) befinden sich im Gleichgewicht, wobei **12d** durch ein „Push-Pull-System“ stabilisiert wird. Andererseits wird die Bildung von **11c** ($R = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R^1 = \text{H}$) gegenüber **12c** durch Konjugationseffekte begünstigt.

Schema 7. Monocyclische Homopyrrole **9** als Zwischenstufen bei der säurekatalysierten Hydrolyse von **5**



Die bei der Hydrolyse von **5c,d** isolierten Verbindungen **12d** und **11c** stellen jeweils auch die thermodynamisch stabileren Produkte dieser Reihe dar. Ihre Strukturen liefern Hinweise darauf, daß die Hydrolyse bicyclischer Homopyrrole **5** über die monocyclischen Formen **9** verläuft.

11c zeigt die beiden ¹³C-NMR-Signale der C=CH-Einheit bei ähnlichen chemischen Verschiebungen [$\delta = 146.8$ und 142.1 (CH)], wodurch eine Enamin-Gruppe C=CHN ausgeschlossen wird, und erwartungsgemäß keine Kopplung zwischen (dem olefinischen Proton) 5-H und 1-H. Im Gegensatz zu **11c** weist **12d** eine (stark polarisierte) Enamin-Einheit mit ¹³C-Signalen von $\delta = 155.1$ und 103.3 auf, wohingegen die ¹³C-Signale der aliphatischen CH-Einheit jeweils im gleichen Bereich liegen (**12d**: $\delta = 71.8$, **11c**: $\delta = 72.0$), die von C–OH in **12d** bei höherem Feld ($\delta = 76.8$) als bei **11c** ($\delta = 84.0$).

Kristallstruktur von **6c**

Den Schlüssel zur Deutung des Reaktionsablaufs (Schema 5) liefern die Pyrrolium-Komplexe **6**. Die Kristallstrukturanalyse von **6c** ergab die in Abb. 1 dargestellte Molekülgeometrie. Kristallographische Daten sowie experimentelle Einzelheiten und Atomkoordinaten sind in den Tab. 3 und 4 zusammengefaßt.

6c ist ein zwitterionischer Carbonylferrat-Komplex mit einer η^2 -Pyrrolium-Einheit. Das Eisen weist eine verzerrt trigonal-bipyramidale Konfiguration auf, in der zwei Carbonylgruppen sowie die Alken-Einheit äquatorial, die dritte

Carbonyl- sowie die μ -CO-Gruppe apikal stehen. Der Pyrrolium-Ligand ist planar mit einer maximalen Abweichung von der besten Ebene von ± 0.03 Å. Die komplexierte C=C-Bindung ist mit 1.441(5) Å aufgeweitet. Der C=N[⊕]-Abstand im Ring befindet sich mit 1.329(4) Å in Übereinstimmung mit dem Erwartungswert (1.31 Å).

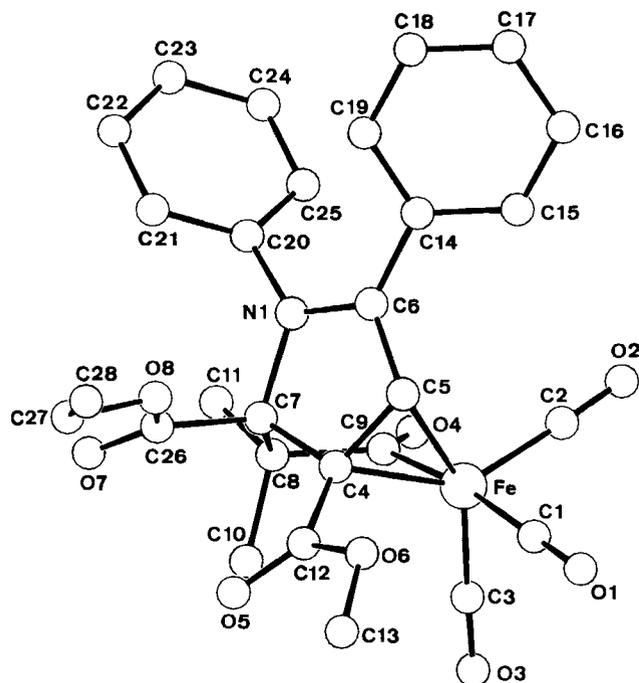


Abb. 1. Kristall-Struktur von **6c** mit ausgewählten Abständen [Å] und Winkeln [°]: Fe—C4 2.051(3); Fe—C5 2.080(3); Fe—C9 2.019(4); N1—C6 1.329(4); N1—C7 1.520(4); C4—C5 1.441(5); C4—C7 1.550(5); C5—C6 1.424(5); C7—C8 1.542(5); C8—C9 1.559(5). — C9—Fe—C5 99.3(1); C9—Fe—C4 82.9(1); C5—Fe—C4 40.8(1); C7—N1—C6 111.6(2); C7—C4—C5 107.6(3); C7—C4—Fe 110.3(2); C5—C4—Fe 70.6(2); C6—C5—C4 108.1(3); C6—C5—Fe 114.3(2); C4—C5—Fe 68.5(2); C5—C6—N1 111.6(3); C8—C7—C4 110.0(3); C8—C7—N1 110.3(2); C4—C7—N1 100.8(2); C9—C8—C7 103.0(3); C8—C9—Fe 114.3(2)

Diese Arbeit wurde von der *Stiftung Volkswagenwerk* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* (Doktoranden-Stipendium an B. T.) unterstützt. Herrn Prof. *Würthwein* danke ich für seine Hilfe bei den MNDO-Rechnungen.

Experimenteller Teil

Umsetzungen und Aufarbeitungen erfolgten unter Inertgas. — Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert. — ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Breitband-, DEPT- und „Gated-decoupling“-Messungen). — IR: Digilab FTS 45. — MS: 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_F*-Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests.

Tricarbonyl[η⁴-3-(ethoxycarbonyl)-1,2-dihydro-2,2-dimethyl-1,4,6-triphenylpyridin]eisen(0) (**7b**) und *3-(Ethoxycarbonyl)-1,2-dihydro-2,2-dimethyl-1,4,6-triphenylpyridin* (**8b**): 224 mg (0.50 mmol) **3**⁵ werden in 40 ml trockenem Ether mit 102 mg (1.00 mmol) Phenylacetylen unter Luftausschluss photolysiert (20°C, Hg-Hoch-

druckbrenner, 125 W). Nach 1.5 h hat sich die Lösung von dunkelrot nach gelb verfärbt. Ein DC-Test zeigt, daß **3** vollständig verbraucht wurde. Laut ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆/CS₂ mit Toluol als internem Standard ist **7b** zu 80% entstanden. Man zentrifugiert, dampft ein (20°C, 15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 3 cm). Eluieren mit Petrolether/Ether (10:1) liefert eine intensiv gelbe Fraktion (*R_F* = 0.4 in Petrolether/Ether 10:1) von 100 mg eines 8:3-Gemisches (laut ¹H-NMR-Spektrum) aus **7b** und **8b** (29 und 11%). Beim Umkristallisieren aus Ether/Petrolether bei 20°C erhält man zunächst **7b** (gelbe, nadelförmige Kristalle, Schmp. 156°C), anschließend **8b** (*R_F* = 0.3 in Petrolether/Ether 10:1, 70 mg, 34%, hellgelbe Kristalle). **7b** „verwittert“ auf Kieselgel an Luft vollständig zu **8b**. Zur präparativen Nutzung dieser Umwandlung werden 80 mg (0.15 mmol) **7b** in 3 ml Ether mit 3.0 g Kieselgel aufgenommen. Man läßt an Luft eintrocknen, eluiert nach 2 d mit Ether auf einer Fritte, dampft ein (20°C, 15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel (Säule 15 × 3 cm). Mit Petrolether/Ether (4:1) erhält man eine blaßgelbe Fraktion mit 51 mg (85%) **8b**.

7b: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.48 (2H, „d“, Ph), 7.24 (2H, „d“, Ph), 7.14 (3H, m, Ph), 7.08 (1H, „d“, Ph), 6.93 (1H, „t“, Ph), 6.87 (2H, „t“, Ph), 6.72 (3H, m, Ph), 6.41 (1H, „d“, Ph), 5.32 (1H, s, 5-H), 3.75 und 3.69 (je 1H, dq, ²J = -9.5 Hz, ³J = 7.0, OCH₂), 1.73 und 1.30 [je 3H, s, C(CH₃)₂], 0.59 (3H, t, ³J = 7.0 Hz, CH₃, OEt). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 210.79 [Fe(CO)₃], 171.74 [C=O(OEt)], 143.60 (C-1, NPh), 139.25 und 138.69 (je C-1, CPh); 131.13, 129.50, 128.50, 128.31, 127.86, 127.81, 127.50, 126.97, 125.34 (1:1:2:2:2:3:2:1:1, C-2 bis C-6 NPh und 2 CPh); 104.92 und 104.01 (C-4, -6), 75.88 (C-3), 74.32 (CH, C-5), 60.72 (C-2), 60.49 (OCH₂), 28.92 und 26.27 [je CH₃, C(CH₃)₂], 12.96 (CH₃, OEt). — IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν = 2050.3 (100), 1986.7 (100) [ν(C≡O)], 1708.9 (10) [ν(C=O)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 549 (2) [M⁺], 521 (10) [M - CO], 493 (15) [M - 2 CO], 465 (20) [M - 3 CO], 394 (30), [465 - CO₂C₂H₃], 366 (20), 337 (20), 320 (20), 233 (30), 153 (30), 81 (60), 71 (40), 57 (100) [FeH].

C₃₁H₂₇FeNO₅ (549.4) Ber. C 67.77 H 4.95 N 2.55
Gef. C 67.53 H 4.86 N 2.61

8b: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.50–7.40 (3H, m, Ph), 7.20–7.14 (5H, m, Ph), 7.09–6.88 (6H, m, Ph), 6.82 (1H, m, Ph), 6.02 (1H, s, 5-H), 3.76 (2H, q, ³J = 7.2 Hz, OCH₂), 1.61 [6H, s, C(CH₃)₂], 0.69 (3H, t, ³J = 7.2 Hz, CH₃, OEt). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 168.03 (C=O), 147.27 (C-6), 142.84 (C-1, NPh); 140.59, 138.32, 137.80 [2 (C-1, CPh) und C-4]; 131.00, 128.43, 128.07, 128.08, 127.87, 127.79, 127.47, 126.19 (2:2:1:2:2:4:1:1, C-2 bis C-6, NPh und 2 CPh); 121.03 (C-3), 109.02 (CH, C-5), 60.02 (OCH₂), 58.52 (C-2), 25.87 (2 CH₃), 13.56 (CH₃, OEt). — IR (Film), cm⁻¹ (%): ν = 1701.2 (100) [ν(C=O)], 1489.0 (100) [δ(C-H)], 1261.4 (90), 1055.1 (90) [ν(C-O)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 409 (10) [M⁺], 394 (100) [M - CH₃], 366 (40) [394 - C₂H₄], 320 (10) [M - CPh], 271 (10), 180 (10) [PhCNPh], 115 (10), 91 (10), 77 (20).

Tricarbonyl[η⁴-3-(ethoxycarbonyl)-1,2-dihydro-2,2,4,5-tetramethyl-1,6-diphenylpyridin]eisen(0) (**7a**) und *3-(Ethoxycarbonyl)-1,2-dihydro-2,2,4,5-tetramethyl-1,6-diphenylpyridin* (**8a**): 224 mg (0.50 mmol) **3** in 40 ml trockenem Ether werden mit 108 mg (2.00 mmol) 2-Butin unter Luftausschluss wie oben photolysiert. Bereits nach 30 min beobachtet man eine Farbaufhellung von dunkelrot nach gelb. **3** ist vollständig verbraucht (DC-Test). Laut ¹H-NMR-Analyse (mit Toluol als internem Standard) hat sich **7a** zu 80% gebildet. Man dampft ein (20°C, 15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 3 cm). Eluieren mit Petrolether/Ether (10:1) ergibt eine gelbe Fraktion (*R_F* = 0.4 in Petrolether/Ether 10:1) mit **7a** (170 mg,

68%, orangefarbene Kristalle aus Petrolether bei -78°C , Schmp. 89°C . Mit Petrolether/Ether (1:1) eluiert man in einer weiteren gelben Fraktion **8a** ($R_f = 0.35$ in Petrolether/Ether 10:1, 20 mg, 11%). Zur präparativen Gewinnung von **8a** werden 100 mg (0.20 mmol) **7a** in 3 ml Ether auf 3.00 g Kieselgel wie oben an Luft oxidiert. Ausb. 50 mg (69%).

7a: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.09$ (1H, „d“, Ph), 6.94–6.72 (7H, m, Ph), 6.68 (1H, „d“, Ph), 6.61 (1H, „t“, Ph), 4.08 und 3.98 [je 1H, dq, $^2J = -10.8$ Hz, $^3J = 7.2$, OCH_2], 2.28 [3H, s, $=\text{C}-\text{CH}_3$], 1.54 und 1.44 [je 3H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1.11 (3H, t, $^3J = 7.2$ Hz, CH_3 , OEt), 0.92 [3H, s, $=\text{C}-\text{CH}_3$]. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 213.23$ [$\text{Fe}(\text{CO})_3$], 171.91 [$\text{C}=\text{O}(\text{OEt})$], 142.39 (C-1, NPh), 138.18 (C-1, CPh), 131.81, 130.86, 128.10, 127.62, 127.38, 125.76 (2:2:1:1:2:2, C-2 bis C-6, NPh und CPh); 116.58 (C-6), 90.75 (C-4), 82.23 und 80.83 (C-3, -5), 60.88 (OCH_2), 60.71 (C-2), 30.26 und 25.46 [je CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 18.82 und 18.06 [je CH_3 , $=\text{C}-\text{CH}_3$], 14.16 (CH_3 , OEt). – IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2031.0$ (90), 1961.6 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$], 1710.9 (10) [$\nu(\text{C}=\text{O})$]. – MS (70 eV): m/z (%) = 501 (2) [M^+], 473 (30) [$\text{M} - \text{CO}$], 445 (20) [$\text{M} - 2\text{CO}$], 417 (70) [$\text{M} - 3\text{CO}$], 374 (20), 343 (100) [417 – CO_2EtH], 289 (40), 274 (40), 186 (50), 172 (60), 165 (40), 121 (50), 95 (50), 84 (50), 56 (70) [Fe].

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NFeO}_5$ (501.4) Ber. C 64.68 H 5.43 N 2.79
Gef. C 64.73 H 5.48 N 2.76

8a: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.25$ (2H, „d“, Ph), 7.21–7.00 (6H, m, Ph), 6.97 (2H, „t“, Ph), 4.22 (2H, q, $^3J = 7.1$ Hz, OCH_2), 2.03 und 1.85 [je 3H, s, $=\text{C}-\text{CH}_3$], 1.36 [6H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1.28 (3H, t, $^3J = 7.1$ Hz, CH_3 , OEt). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 168.66$ (C=O), 143.55 und 141.68 (C-1, NPh, und C-6), 137.56 (C-1, CPh), 133.92 (C-4); 131.02, 130.59, 127.56, 127.28, 127.17, 125.64 (2:2:2:2:1:1, C-2 bis C-6, NPh und CPh); 123.60 (C-3), 113.93 (C-5), 60.15 (OCH_2), 56.34 (C-2), 26.13 [2 CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 16.51 und 14.96 [je CH_3 , $=\text{C}-\text{CH}_3$], 14.29 (CH_3 , OEt). – IR (Film), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2926.0$ (80) [$\nu(\text{C}-\text{H})$], 1710.9 (100) [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1595.1 (70) [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1489.0 (100) [$\delta(\text{C}-\text{H})$], 1120.6 (60), 1043.5 (80) [$\nu(\text{C}-\text{O})$]. – MS (70 eV): m/z (%) = 361 (10) [M^+], 346 (100) [$\text{M} - \text{CH}_3$], 318 (70) [346 – C_2H_4], 288 (30) [318 – 2 CH_3], 272 (30) [288 – O], 180 (30) [PhNCPH], 149 (30), 128 (40), 91 (40), 77 (70).

3-(Ethoxycarbonyl)-1,2-dihydro-4-(methoxycarbonyl)-2,2-dimethyl-1,6-diphenylpyridin (**8c**), 1-(Ethoxycarbonyl)-5-(methoxycarbonyl)-6,6-dimethyl-2,3-diphenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**5c**),

Tab. 3. Daten zur Kristallstruktur-Analyse von **6c**^{a)}

Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{NFe}$, Molmasse 559.4, Kristallgröße 0.25 x 0.40 x 0.11 mm, $a = 7.725(1)$, $b = 17.427(1)$, $c = 19.890(3)$ Å, $\beta = 97.10(1)^{\circ}$, $V = 2657.0$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.40$ gcm⁻³, $\mu = 6.14$ cm⁻¹, $F(000) = 1160$ e, $Z = 4$, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, Meßmethode ω -2 θ , 6429 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[\sin\theta/\lambda]_{\text{max}} 0.65$ Å⁻¹, 6051 unabhängige und 3708 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 343 verfeinerte Parameter, Schweratom-Methode, H-Atom Positionen berechnet und in die Least-squares-Verfeinerung nicht aufgenommen, $R = 0.057$, $R_w = 0.050$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], max. Restelektronendichte 0.47 eÅ⁻³.

^{a)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55410, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tricarbonyl[3,4-η-2-[2-(ethoxycarbonyl)-3-(methoxycarbonyl)-1,5-diphenyl-2H-pyrrol-2-io]-2-methyl-1-oxopropyl]ferrat(−1) (**6c**) und 6-(Ethoxycarbonyl)-1,2,5,6-tetrahydro-2-hydroxy-4-(methoxycarbonyl)-5,5-dimethyl-1,6-diphenylpyridin (**11c**): 224 mg (0.50 mmol) **3** in 40 ml trockenem Ether werden mit 63 mg (0.75 mmol) Propionsäure-methylester unter Luftausschluß wie oben 1 h photolytisiert. Man zentrifugiert, dampft ein (20°C , 15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel. Mit Petrolether/Ether (4:1) erhält man in der ersten orangen Fraktion ($R_f = 0.3$ in Petrolether/Ether 4:1) 88 mg eines 1:1-Gemisches (laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) aus **5c** und **11c** (je 22%). Umkristallisieren aus Ether/Petrolether bei -78°C liefert zunächst farblose Kristalle (Schmp. 102°C) von **5c**, danach farblose Kristalle von **11c** (Schmp. 103°C). Weiteres Eluieren mit Petrolether/Ether (4:1) ergibt eine farblose Fraktion ($R_f = 0.2$ in Petrolether/Ether 4:1) mit 75 mg (38%) **8c**. Eluieren mit Petrolether/Ether (1:1) ergibt schließlich eine rote Fraktion ($R_f = 0.1$ in Petrolether/Ether 4:1) mit **6c** (31 mg, 11%, dunkelrote Kristalle aus Dichlormethan/Petrolether bei 20°C , Schmp. 151°C). **5c** hydrolysiert bereits in „gealtertem“ CDCl_3 bei 20°C in 1 d vollständig

Tab. 4. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter [Å^2] mit Standardabweichungen (in Klammern) von **6c**. $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe	0.0801(1)	0.1480(1)	0.3660(1)	0.042(1)
O(1)	0.3592(5)	0.0315(2)	0.3941(2)	0.107(3)
O(2)	-0.0024(5)	0.1110(2)	0.2224(2)	0.107(3)
O(3)	-0.1517(5)	0.0458(2)	0.4285(2)	0.094(3)
O(4)	-0.2584(4)	0.2103(2)	0.3136(2)	0.073(2)
O(5)	0.2016(4)	0.2256(2)	0.5504(1)	0.060(2)
O(6)	0.4065(3)	0.1692(2)	0.4966(1)	0.057(2)
O(7)	-0.0002(3)	0.3882(2)	0.5152(1)	0.057(2)
O(8)	0.2756(3)	0.3752(1)	0.4919(1)	0.044(2)
N(1)	0.1158(3)	0.3410(1)	0.3597(1)	0.028(2)
C(1)	0.2562(6)	0.0778(2)	0.3843(2)	0.066(3)
C(2)	0.0322(6)	0.1240(3)	0.2782(2)	0.062(3)
C(3)	-0.0612(6)	0.0873(2)	0.4049(2)	0.058(3)
C(4)	0.1809(4)	0.2332(2)	0.4304(2)	0.033(2)
C(5)	0.2750(4)	0.2309(2)	0.3723(2)	0.033(2)
C(6)	0.2306(4)	0.2977(2)	0.3327(2)	0.030(2)
C(7)	0.0608(4)	0.3047(2)	0.4232(2)	0.031(2)
C(8)	-0.1318(4)	0.2796(2)	0.4107(2)	0.036(2)
C(9)	-0.1311(5)	0.2171(2)	0.3547(2)	0.044(2)
C(10)	-0.1851(5)	0.2388(2)	0.4734(2)	0.051(3)
C(11)	-0.2665(5)	0.3423(2)	0.3899(2)	0.048(2)
C(12)	0.2590(5)	0.2104(2)	0.4983(2)	0.043(2)
C(13)	0.4848(6)	0.1385(3)	0.5596(2)	0.094(4)
C(14)	0.3139(4)	0.3185(2)	0.2725(2)	0.032(2)
C(15)	0.3525(5)	0.2610(2)	0.2282(2)	0.046(2)
C(16)	0.4377(6)	0.2775(2)	0.1734(2)	0.057(3)
C(17)	0.4889(5)	0.3516(3)	0.1627(2)	0.055(3)
C(18)	0.4549(5)	0.4086(2)	0.2063(2)	0.053(3)
C(19)	0.3677(5)	0.3927(2)	0.2614(2)	0.042(2)
C(20)	0.0388(4)	0.4094(2)	0.3277(2)	0.032(2)
C(21)	0.0571(5)	0.4789(2)	0.3606(2)	0.042(2)
C(22)	-0.0057(6)	0.5447(2)	0.3267(2)	0.055(3)
C(23)	-0.0814(6)	0.5410(2)	0.2610(2)	0.059(3)
C(24)	-0.1016(5)	0.4719(2)	0.2287(2)	0.051(3)
C(25)	-0.0421(5)	0.4048(2)	0.2621(2)	0.042(2)
C(26)	0.1040(5)	0.3605(2)	0.4827(2)	0.040(2)
C(27)	0.3380(6)	0.4169(3)	0.5534(2)	0.065(3)
C(28)	0.5297(7)	0.4121(4)	0.5622(2)	0.097(4)

und glatt zu **11c** (95%, laut ¹H-NMR-Spektrum mit Toluol als internem Standard). Laut ¹H-NMR-Spektren ergeben sich Hinweise auf eine zwischenzeitliche Bildung eines Iminium-Salzes **10c**.

8c: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.35 (2H, „d“, Ph), 7.01–6.92 (3H, m, Ph), 6.62–6.78 (5H, m, Ph), 6.34 (1H, s, 5-H), 4.05 (2H, q, ³J = 7.1 Hz, OCH₂), 3.55 (3H, s, OCH₃), 1.38 [6H, s, C(CH₃)₂], 1.10 (3H, t, ³J = 7.1 Hz, CH₃, OEt). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 167.61 und 165.95 [C=O(OEt) und C=O(OMe)], 146.66 (C-6), 142.28 (C-1, NPh), 137.28 und 131.46 (C-1, CPh, und C-4); 130.89, 128.47, 128.32, 127.97, 127.84, 126.46 (2:2:1:2:2:1 C-2 bis C-6, NPh und CPh); 125.54 (C-3), 104.00 (CH, C-5), 60.92 (OCH₂), 58.13 (C-2), 52.13 (OCH₃), 25.17 [2 CH₃, C(CH₃)₂], 14.04 (CH₃, OEt). – IR (Film), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2983.9 (60) [ν(C–H)], 1722.4 (100) [ν(C=O)], 1556.6 (60) [ν(C=C)], 1363.7 (50) [δ(C–H)], 1238.5 (90) [ν(C–O)]. – MS (70 eV): m/z (%) = 391 (10) [M⁺], 376 (10) [M – CH₃], 348 (10) [376 – C₂H₄], 318 (10) [M – CO₂Et], 252 (10), 221 (20), 84 (90), 71 (100).

5c: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1, 20°C): δ = 7.09 (2H, m, Ph), 6.98 (3H, m, Ph), 6.89 (2H, m, Ph), 6.78 (3H, m, Ph), 5.44 (1H, s, 4-H), 3.67 (2H, q, ³J = 7.0 Hz, OCH₂), 3.45 (3H, s, OCH₃), 1.38 [6H, s, stark verbreitert, C(CH₃)₂], 0.59 (3H, t, ³J = 7.0 Hz, CH₃, OEt). – ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1, –50°C): δ = 7.04–6.96 (2H, m, Ph); 6.96–6.84 (3H, m, Ph), 6.84–6.75 (2H, m, Ph), 6.75–6.63 (3H, m, Ph), 5.41 (1H, s, 4-H), 3.69 und 3.47 (je 1H, dq, ²J = –10.7 Hz, ³J = 7.1, OCH₂), 3.35 (3H, s, OCH₃), 1.69 und 0.97 [je 3H, s, C(CH₃)₂], 0.39 (3H, t, ³J = 7.1 Hz, CH₃, OEt). – ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1, 20°C): δ = 168.33 und 163.64 [C=O(OEt) und C=O(OMe)], 145.60 (C-3), 141.81 (C-1, NPh), 132.67 (C-1, CPh); 128.49, 128.32, 127.89, 127.37, 124.09, 123.32 (2:2:1:2:2:1, C-2 bis C-6, NPh und CPh); 102.87 (CH, C-4), 65.96 (C-1), 60.57 (OCH₂), 51.39 (OCH₃), 50.46 (C-5), 22.88 (C-6), 17.69 [2 CH₃, C(CH₃)₂], 13.85 (CH₃, OEt). – IR (Film), cm⁻¹ (%): ν̄ = 1741.7 (100) [ν(C=O)], 1597.1 (60) [ν(C=C)], 1496.8 (80), 1363.7 (50) [δ(C–H)], 1224.8 (100) [ν(C–O)]. – MS (70 eV): m/z (%) = 391 (10) [M⁺], 376 (100) [M – CH₃], 348 (40) [376 – C₂H₄], 304 (30) [348 – CO₂], 286 (40), 243 (20), 149 (40), 77 (60), 69 (40), 57 (50).

C₂₄H₂₅NO₄ (391.5) Ber. C 73.64 H 6.44 N 3.58
Gef. C 73.40 H 6.49 N 3.49

6c: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.26 (2H, „d“, Ph), 7.03 (1H, „t“, Ph), 6.93–6.85 (3H, m, Ph), 6.81–6.67 (4H, m, Ph), 4.37 (1H, s, C=CH), 4.29 und 4.16 (je 1H, dq, ²J = –10.7 Hz, ³J = 7.0, OCH₂), 3.48 (3H, s, OCH₃), 1.77 [3H, s, C(CH₃)₂], 1.16 (3H, t, ³J = 7.0 Hz, CH₃, OEt), 0.49 [3H, s, C(CH₃)₂]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 263.05 (FeC=O), 213.01, 211.96, 205.07 [Fe(CO)₃], 187.35 (C=NPh), 174.47 und 166.53 [C=O(OEt) und C=O(OMe)], 138.85 (C-1, CPh), 129.40 (C-1, NPh); 132.44, 129.69, 129.25, 128.88, 128.76, 126.78 (1:2:1:2:2:2, C-2 bis C-6, NPh und CPh); 88.06, 75.63, 71.15 [C(CO₂Et), C(CO₂Me) und C(CH₃)₂], 61.99 (OCH₂), 59.72 (CH, C=CH), 51.12 (OCH₃), 25.46 und 19.26 [je CH₃, C(CH₃)₂], 14.06 (CH₃, OEt). – IR (Dichlormethan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2042.6 (100), 1982.8 (50), 1957.7 (60) [ν(C≡O)], 1749.1 (10), 1699.3 (10) [ν(C=O)]. – MS (70 eV): m/z (%) = 531 (4) [M⁺ – CO], 503 (20) [M – 2 CO], 475 (30) [M – 3 CO], 447 (30) [475 – CO], 389 (40) [448 – CO₂Me], 344 (30), 317 (50), 258 (30), 180 (60) [PhCNPh], 172 (50), 115 (40), 77 (100), 56 (50) [Fe].

C₂₈H₂₅FeNO₈ (559.4) Ber. C 60.12 H 4.47 N 2.50
Gef. C 59.91 H 4.57 N 2.37

11c: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.58 (2H, „d“, Ph), 7.39 (2H, „d“, Ph), 7.04 (2H, „t“, Ph), 6.92 (3H, m, Ph), 6.68 (1H, „t“, Ph), 6.63 (1H, s, 3-H), 6.12 (1H, s, OH), 4.26 (1H, s, 6-H), 3.87 und 3.74 (je 1H, dq, ²J = –10.9 Hz, ³J = 7.1, OCH₂), 3.33 (3H, s, OCH₃), 1.68 und 1.32 [je 3H, s, C(CH₃)₂], 0.89 (3H, t, ³J = 7.1 Hz, CH₃,

OEt). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 175.96 und 166.72 [C=O(OEt) und C=O(OMe)], 146.80 (C-4), 142.10 (CH, C-3), 141.36 (C-1, NPh), 129.41 (C-1, CPh); 128.42, 128.01, 127.35, 127.24, 124.46, 122.84 (2:2:1:2:2:1, C-2 bis C-6, NPh und CPh), 83.97 (C-2), 71.99 (CH, C-6), 61.53 (OCH₂), 51.54 (OCH₃), 36.21 (C-5), 28.65 und 22.64 [je CH₃, C(CH₃)₂], 13.98 (CH₃, OEt). – IR (Film), cm⁻¹ (%): ν̄ = 3415.9 (40) [ν(OH)], 1716.1 (100) [ν(C=O)], 1597.1 (50), 1496.8 (70) [ν(C=C)], 1265.3 (90), 1184.3 (80) [ν(C–O)]. – MS (70 eV): m/z (%) = 409 (40) [M⁺], 392 (40) [M – OH], 376 (50) [M – H₂O – CH₃], 348 (50) [376 – C₂H₄], 335 (40) [M – CO₂EtH], 304 (50) [M – CPh], 276 (50), 235 (50), 200 (50), 135 (70), 128 (70), 121 (100), 86 (90), 77 (90).

C₂₄H₂₇NO₅ (409.5) Ber. C 70.40 H 6.65 N 3.42
Gef. C 70.68 H 6.85 N 3.61

3-(Ethoxycarbonyl)-1,2-dihydro-4,5-bis(methoxycarbonyl)-2,2-dimethyl-1,6-diphenylpyridin (**8d**), 1-(Ethoxycarbonyl)-4,5-bis(methoxycarbonyl)-6,6-dimethyl-2,3-diphenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**5d**) und Tricarbonyl<3,4-η-{2-[2-(ethoxycarbonyl)-3,4-bis(methoxycarbonyl)-1,5-diphenyl-2H-pyrrol-2-yl]-2-methyl-1-oxopropyl}>ferat(–I) (**6d**): 224 mg (0.50 mmol) **3** in 40 ml trockenem Ether werden mit 107 mg (0.75 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester unter Luftausschluß bei 20°C photolysiert. Nach 30 min ist **3** verschwunden (DC-Test). Man trennt den Niederschlag durch Zentrifugieren ab, dampft ein (20°C, 15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel. Eluieren mit Petrolether/Ether (1:1) ergibt zunächst eine hellgelbe Fraktion (R_f = 0.3 in Petrolether/Ether 1:1) mit 140 mg (62%) **5d**. Daraus erhält man durch Umkristallisieren aus Ether/Petrolether bei –78°C farblose Kristalle, Schmp. 116°C. Weiteres Eluieren mit Petrolether/Ether (1:1) führt zu einer roten Fraktion (R_f = 0.2 in Petrolether/Ether 1:1) mit 50 mg eines 3:2-Gemisches (laut ¹H-NMR-Spektrum) aus **6d** und **8d** (11 und 7%), das nicht weiter getrennt, sondern als Gemisch spektroskopisch analysiert wurde.

8d: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.06–6.63 (8H, m, Ph), 6.54 (2H, m, Ph), 4.03 (2H, q, ³J = 7.1 Hz, OCH₂), 3.65 und 3.13 (je 3H, s, OCH₃), 1.43 [6H, s, C(CH₃)₂], 1.08 (3H, t, ³J = 7.1 Hz, CH₃, OEt). – IR (Film), cm⁻¹ (%): ν̄ = 1734.0 (100), 1685.8 (100) [ν(C=O)], 1595.1 (50) [ν(C=C)], 1491.0 (60) [δ(C–H)], 1207.4 (100) [ν(C–O)].

5d: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.23 (5H, m, Ph), 7.01 (3H, m, Ph), 6.72 (2H, „d“, Ph), 3.91 und 3.82 (je 1H, dq, ²J = –10.9 Hz, ³J = 7.1, OCH₂), 3.72 und 3.49 (je 3H, s, OCH₃), 1.80 und 1.24 [je 3H, s, C(CH₃)₂], 0.78 (3H, t, ³J = 7.1 Hz, CH₃, OEt). – ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 167.18, 164.63, 164.02 [C=O(OEt) und 2 C=O(OMe)]; 155.21 (C-3), 139.84 (C-1, NPh), 130.69 (C-1, CPh); 130.33, 128.97, 128.33, 127.59, 124.84, 124.74 (2:1:2:2:1:2, C-2 bis C-6, NPh und CPh); 104.79 (C-4), 63.18 (C-1), 60.95 (OCH₂), 51.69 und 50.41 (je OCH₃), 49.41 (C-5), 22.03 (C-6), 19.18 und 17.82 [je CH₃, C(CH₃)₂], 13.75 (CH₃, OEt). – IR (Film), cm⁻¹ (%): ν̄ = 1747.5 (100), 1732.1 (100), 1707.0 (90) [ν(C=O)], 1681.9 (60), 1568.1 (60) [ν(C=C)], 1492.9 (80), 1354.0 (90) [δ(C–H)], 1230.6 (90), 1155.4 (100) [ν(C–O)]. – MS (70 eV): m/z (%) = 449 (20) [M⁺], 434 (70) [M – CH₃], 406 (30) [434 – C₂H₄], 358 (30) [M – NPh], 344 (50), 312 (30), 187 (40), 155 (50), 127 (70), 121 (80), 77 (100).

C₂₆H₂₇NO₆ (449.5) Ber. C 69.47 H 6.05 N 3.12
Gef. C 69.37 H 5.79 N 3.11

6d: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.41 (2H, m, Ph), 7.04–6.62 (8H, m, Ph), 4.34 und 4.18 (je 1H, dq, ²J = –10.7 Hz, ³J = 7.1, OCH₂), 3.40 und 3.08 (je 3H, s, OCH₃), 1.84 [3H, s, C(CH₃)₂], 1.15 (3H, t, ³J = 7.1 Hz, CH₃, OEt), 0.59 [3H, s, C(CH₃)₂]. – IR (Film), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2044.5 (100), 1988.6 (80), 1957.1 (90) [ν(C≡O)], 1739.8 (10), 1701.2 (10) [ν(C=O)].

1-(Ethoxycarbonyl)-1,4,5,6-tetrahydro-4-hydroxy-3,4-bis(methoxycarbonyl)-5,5-dimethyl-1,2-diphenylpyridin (**12d**) durch Hydrolyse von **5d** über das Iminium-Ion **10d**: In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man zu 112 mg (0.25 mmol) **5d** in 4 ml trockenem Dichlormethan 5 Tropfen Trifluoressigsäure. Nach 24 h bei 20°C ist **5d** vollständig verbraucht. Führt man die Umsetzung in CDCl₃ durch, so läßt sich anhand von ¹H-NMR-Spektren die Bildung des Iminium-Salzes **10d** nachweisen. Man neutralisiert mit Na₂CO₃, dampft ein (20°C, 15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel. Mit Petrolether/Ether (1:1) erhält man eine farblose Fraktion (*R_f* = 0.15 in Petrolether/Ether 1:1) mit 110 mg (95%) **12d** (farblose Kristalle aus Ether/Petrolether bei -78°C, Schmp. 55°C).

10d: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.54 (1H, „t“, Ph), 7.48–7.34 (5H, m, Ph), 7.24 (2H, „d“, Ph), 7.09–6.97 (2H, m, Ph), 4.88 (1H, s, 6-H), 4.49 (2H, q, ³J = 7.1 Hz, OCH₂), 3.97 und 3.49 (je 3H, s, OCH₃), 1.74 und 1.44 [je 3H, s, C(CH₃)₂], 1.38 (3H, t, ³J = 7.1 Hz, CH₃, OEt).

12d: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.38–6.82 (10H, m, Ph), 4.35 und 4.25 (je 1H, dq, ²J = -10.7 Hz, ³J = 7.1, OCH₂), 3.97 (1H, s, 6-H), 3.97 (1H, s, OH), 3.85 und 3.28 (je 3H, s, OCH₃), 1.42 [3H, s, C(CH₃)₂], 1.35 (3H, t, ³J = 7.1 Hz, CH₃, OEt), 1.29 [3H, s, C(CH₃)₂]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 175.00 [C=O(OEt)], 169.55 und 168.18 [je C=O(OMe)], 155.10 (C-2), 145.52 (C-1, NPh), 136.37 (C-1, CPh), 130.25, 129.24, 128.49, 127.82, 127.41, 127.10, 126.72, 125.51 (1:1:2:1:1:1:2:1, C-2 bis C-6, NPh und CPh), 103.29 (C-3), 76.86 (C-4), 71.76 (CH, C-6), 61.38 (OCH₂), 52.53 und 50.59 (je OCH₃), 41.75 (C-5), 26.68 und 20.32 [je CH₃, C(CH₃)₂], 14.09 (CH₃, OEt). – IR (Film), cm⁻¹ (%): ν̄ = 3502.58 (20) [ν(OH)], 2949.2 (60) [ν(C–H)], 1732.1 (100) [ν(C=O)], 1676.1 (50), 1564.3 (70) [ν(C=C)], 1492.9 (70) [δ(C–H)], 1246.0 (80), 1134.1 (80) [ν(C–O)]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 467 (20) [M⁺], 434 (20) [M – H₂O – CH₃], 408 (30) [M – CO₂Me], 394 (10) [M – CO₂Et], 376 (100) [M – NPh], 362 (20), 348 (30), 318 (20), 180 (30) [PhNCPH], 129 (40), 105 (20), 77 (40).

C₂₆H₂₉NO₇ (467.5) Ber. C 66.80 H 6.25 N 3.00
Gef. C 66.52 H 6.39 N 2.96

CAS-Registry-Nummern

3: 133850-86-9 / **5c**: 135455-99-1 / **5d**: 135456-00-7 / **6c**: 135456-08-5 / **6d**: 135456-09-6 / **7a**: 135481-01-5 / **7b**: 135456-10-9 / **8a**: 135456-01-8 / **8b**: 135456-02-9 / **8c**: 135456-03-0 / **8d**: 135456-04-1 / **10d**: 135456-05-2 / **11c**: 135456-06-3 / **12d**: 135456-07-4 / Phenylacetylen: 536-74-3 / 2-Butin: 503-17-3 / Propansäuremethylester: 922-67-8 / Acetylendicarbonsäure-dimethylester: 762-42-5

- ¹) 55. Mitteilung: R. Aumann, H. Heinen, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **124** (1991) 2587, voranstehend.
- ²) R. Aumann, H. Heinen, M. Dartmann, B. Krebs, *Chem. Ber.* **124** (1991) 2343.
- ³) R. Aumann, H. Heinen, P. Hinterding, N. Sträter, B. Krebs, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1229, und dort angegebene Literatur.
- ⁴) Einige neuere Arbeiten: ^{4a}) K. H. Dötz, H. G. Erben, K. Harms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 692; K. H. Dötz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **38** (1990) 433. – ^{4b}) C. Alvarez, A. Parlier, H. Rudler, R. Yefsah, J. C. Daran, C. Knobler, *Organometallics* **8** (1989) 2253; H. Rudler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 23. – ^{4c}) B. A. Anderson, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 8615; V. Dragisich, Ch. K. Murray, B. P. Warner, W. D. Wulff, D. C. Yang, *ibid.* **112** (1990) 1251. – ^{4d}) R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 599; **123** (1990) 605; R. Aumann, H. Heinen, *J. Organomet. Chem.* **389** (1990) C1; **391** (1990) C7; R. Aumann, S. Althaus, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **122** (1989) 357.
- ⁵) R. Aumann, B. Trentmann, M. Dartmann, B. Krebs, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1795.
- ⁶) R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **122** (1989) 365.
- ⁷) J. F. Biellmann, M. P. Goeldner, *Tetrahedron*, **27** (1971) 2957; S. R. Tanny, J. Grossmann, F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6495.
- ⁸) M. Dartmann, B. Krebs, unveröffentlichte Ergebnisse 1991.
- ⁹) J. Wolfhugel, A. Maujean, J. Chuche, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1635; F. G. Klärner, D. Schröer, *Chem. Ber.* **99** (1987) 1295.
- ¹⁰) Vgl. z.B. H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.
- ¹¹) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4907.

[199/91]