

Organische Synthesen mit Übergangsmetall-Komplexen, 58^[1]

Heptafulvenylcarben-Komplexe von Chrom und Wolfram. – Azaspiro[4]-Anellierung an 1-Metalla-1,3-diene mit Isocyaniden; Liganden-Abspaltung mit Pyridin oder durch Thermolyse[☆]

Rudolf Aumann

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

Eingegangen am 24. Oktober 1991

Key Words: Heptafulven-8-ylcarbene complexes of chromium and tungsten / (Tropyliummethyl)carbene complexes of chromium and tungsten / Pyrrolylidene complexes, by electrocyclicalisation of C-alkenylketenimine complexes / 1-Metalla-1,3-diene, azaspiro[4] anellation to / Disengagement of ligands with pyridine / 1-Amino-2-alkoxyazulenes

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 58^[1]. – Heptafulvenylcarbene Complexes of Chromium and Tungsten. – Azaspiro[4] Anellation to 1-Metalla-1,3-dienes with Isocyanides; Displacement of Ligands by Pyridine or by Thermolysis^{*}

(Cycloheptatrien-1-ylmethyl)carbene complexes $L_nM=C(OEt)CH_2-c-C_7H_7$ **3** [$L_nM = Cr(CO)_5$ (**a**), $W(CO)_5$ (**b**)] are transformed into heptafulven-8-ylcarbene complexes $L_nM=C(OEt)CH=c-C_7H_7$ **5** in two steps. The first step involves the formation of (tropyliummethyl)carbene complexes [$L_nM=C(OEt)CH_2-c-C_7H_7$]⁺ [BF_4]⁻ **4** by a hydride abstraction from the cycloheptatriene ring of **3** with $[Ph_3C]^+$ [BF_4]⁻ (**4a**, **4b**: 70%). **4** is deprotonated with Et_3N to give **5** (**5a**: 89%; **5b**: 92%).

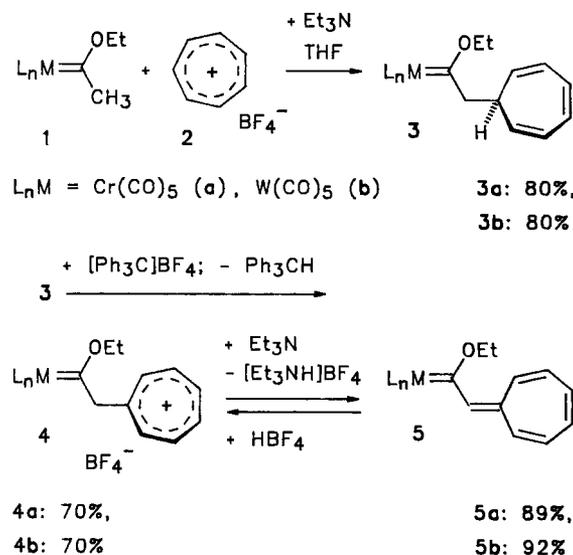
5 adds one equivalent of cyclohexyl isocyanide (**6**) to the $L_nM=C-C=C$ unit via the intermediate ketenimine complexes $L_nM[c-C_6H_{11}N=C=C(OEt)-CH=c-C_7H_6]$ **7**, which cyclize spontaneously and form the (thermolabile) azaspiro[4.6]undecatetraene complexes **8** (**8a**: 91%; **8b**: 93%). The reaction of **8a**, **b** with pyridine leads to the disengagement of a pyrrole **10** in almost quantitative yields. Thermolysis of **8a**, **b** in the absence of pyridine gives an azulene **12**.

Übergangsmetall-Carbenkomplexe $L_nM=CXR$ sind – vergleichbar mit organischen Carbonyl-Verbindungen $O=CXR$ – leicht und vielfältig modifizierbar^[2]. Kürzlich haben wir durch die α -Funktionalisierung von Methylcarben-Komplexen **1** erstmals die (Cycloheptatrien-1-ylmethyl)carben-Komplexe **3** hergestellt (Schema 1) und deren intramolekulare Cyclopropanierung zu 4,5-Homotropilidenen studiert^[1]. Inzwischen konnten wir **3** durch Oxidation unter H^-/H^+ -Abstraktion in Heptafulven-8-ylcarben-Komplexe **5** umwandeln (Schema 1). An letzteren fasziniert das recht ungewöhnliche π -System einer 1-Metallapentaen-Einheit, das den Verbindungen eine tief-violette Farbe verleiht. Da **5** sowohl eine $M=C$ - als auch $C=C$ -Bindungen aufweist, bieten sich zahlreiche Möglichkeiten für Cycloadditionen. Von diesen interessieren uns vor allem die „nicht-klassischen“ Varianten, an denen sowohl die $M=C$ - als auch $C=C$ -Bindungen beteiligt sind. Als Beispiel hierfür beschreiben wir eine Azaspiro-Anellierung an **5** mit einem Isocyanid **6** zu Azaspiro[4.6]undecatetraen-Komplexen **8**. Durch Liganden-Abspaltung mit Pyridin läßt sich aus diesen ein Pyrrol **10** gewinnen. Andererseits erhält man bei der Liganden-Abspaltung durch Thermolyse (in Abwesenheit von Pyridin) ein Azulen **12**.

Aus Dichlormethan-Lösungen der (gelben) (Cycloheptatrien-1-ylmethyl)carben-Komplexe **3** kristallisieren nach Zugabe von Trityl-tetrafluorborat die Tropylium-Salze **4** aus

(Schema 1). Sie entstehen durch Hydrid-Abstraktion aus dem Cycloheptatrien-Ring von **3** unter Bildung von Triphenylmethan. Die Salze lassen sich in sauerem (oder neu-

Schema 1: (Tropyliummethyl)carben-Komplexe **4** und Heptafulven-8-ylcarben-Komplexe **5** aus (Cycloheptatrien-1-ylmethyl)carben-Komplexen **3** durch Oxidation unter H^-/H^+ -Abstraktion



tralem) Medium leicht isolieren. Da sie bereits durch schwache Basen rasch zu den (violett)en Heptafulven-Derivaten **5** deprotoniert werden, weisen die (in reinem Zustand) gelben Verbindungen **4** eine violette Färbung auf. Als Folge der zweifachen Aktivierung der α -CH₂-Einheit durch die M=C-Bindung und den Tropylium-Rest erfolgt eine (partielle) Deprotonierung von **4** bereits in polaren Lösungsmitteln, wie Ether oder Aceton. Dabei entstehen Oxonium-Salze. Entsprechend zeigen die ¹H-NMR-Spektren von **4** in (frisch bereiteten, konzentrierten) [D₆]Aceton-Lösungen neben den Signalen von **4** stets auch die Signale der Deprotonierungsprodukte **5**. Außerdem werden die Restprotonen-Signale des Lösungsmittels unter dem Einfluß der Oxonium-Gruppe geringfügig nach tieferem Feld verschoben. Die Deprotonierung von **4** ist reversibel. Daher weisen die ¹H-NMR-Spektren von **4** in CF₃CO₂D ausschließlich Signale von **4** auf. Aus etherischer Lösung von **5** kristallisieren bei Zugabe von HBF₄ · O(C₂H₅)₂ die (gelben!) Tropylium-Salze **4** aus. Die Deprotonierung substituierter Tropylium-Salze mit schwachen Basen ist ein bereits bekanntes und in weiten Grenzen variierbares Verfahren zur Herstellung von Heptafulvenen^[3]. Heptafulvenylcarbenkomplexe vom Typ **5** waren jedoch bisher nicht bekannt.

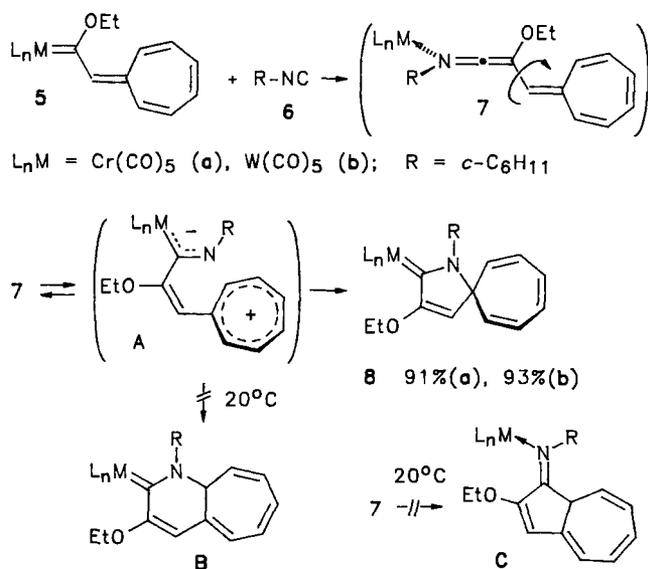
Azaspino-Anellierung an **5** mit Isocyanid **6**

Die Heptafulven-Derivate **8** bieten an der 1-Metallpentaen-Einheit interessante Möglichkeiten zur Funktionalisierung. Wir beschreiben hier eine Reaktionssequenz, die durch die Insertion eines Isocyanids **6** in die M=C-Bindung eingeleitet wird. Hierzu sei erläutert, daß durch Insertion von Isocyaniden in M=C-Bindungen von Carben-Komplexen L_nM=C(OEt)R [L_nM = Cr(CO)₅, W(CO)₅, Mn(CO)₂C₅H₅, Fe(CO)₄, u. a.] Ketenimin-Komplexe L_nM[RN=C=C(OEt)R] erhalten werden. Dieses Reaktionsverhalten wird durch viele Untersuchungen belegt, bei denen solchermaßen

erzeugte Ketenimin-Komplexe als NCC-Bausteine für organische Synthesen eingesetzt worden sind. Es ist bemerkenswert, daß dabei Verknüpfungsmuster möglich sind, die im üblichen Repertoire der organischen Chemie nicht enthalten sind, wie z.B. die spontan ablaufende Elektrocyclisierung von (C-Alkenyl)ketenimin-Komplexen mit dem L_nM[RN=C=C-C=C]-Fragment zu Pyrrol-2-yliden-Komplexen^[4,5]. Wir haben speziell diese Reaktionssequenz auf Heptafulven-8-ylcarben-Komplexe **5** übertragen und hofften, daraus durch Addition eines Isocyanids **6** über Ketenimin-Komplexe **7** die Azaspino[4.6]-Komplexe **8** zu erhalten.

(Violette) Lösungen von **5** in Toluol erfahren bei der Zugabe eines Äquivalents **6** eine allmähliche Farbaufhellung. Dabei entstehen die (gelben) Azaspino-Komplexe **8** mit 91% bzw. 93% (Schema 2). Somit verläuft die Addition des Isocyanids **6** an die L_nM=C-C=C-Einheit von **5** sehr einheitlich. Die Chrom-Verbindung **5a** reagiert etwas rascher als die Wolfram-Verbindung **5b**, jedoch nach dem gleichen Muster wie diese. Man kann die Umsetzung anhand von DC-Tests [in Petroether/Dichlormethan (4:1)] verfolgen und diagnostiziert dabei die zwischenzeitliche Bildung (gelber, polarer) Ketenimin-Komplexe **7**^[4]. Diese hydrolysieren an Kieselgel rasch, was typisch für diese Verbindungsklasse ist^[4]. Da **7a, b** (in inertem Medium) bereits bei 20°C isomerisieren, wurden sie nicht näher charakterisiert. Anders als (aus der Sicht eines organischen Chemikers) eventuell erwartet, führt die Umlagerung von **7** nicht unter Cyclisierung des konjugierten 10- π -Systems zu Komplexen **C** oder deren Folgeprodukten; vielmehr bilden sich (nach dem für Ketenimin-Komplexe typischen Reaktionsmuster^[4]) die Azaspino-Komplexe **8**. Somit verläuft die Cyclisierung über die dipolare Zwischenstufe **A** der [im Prinzip ebenfalls möglichen (Schema 5)] Elektrocyclisierung zu **C** deutlich den Rang ab. Unter milden Bedingungen wird die Reaktion kinetisch kontrolliert und durch die Verteilung der Ladung im Tropylium-Ion von **A** gesteuert, deren Großteil sich am *tertiären* Kohlenstoff-Atom befindet. Die Rückreaktion von **8** nach **A** ist langsam, so daß ein thermodynamisch stabilerer fünffach konjugierter Bicyclus **B** (bei 20°C) nicht gebildet wird.

Schema 2. Azaspino-Anellierung an Heptafulven-8-ylcarben-Komplexe **5** mit einem Isocyanid **6** unter Bildung von **8** über Ketenimin-Komplexe **7** als Zwischenstufen

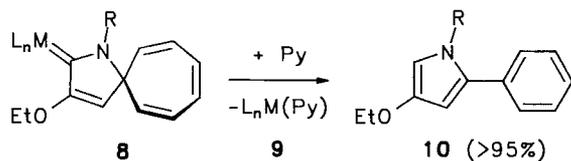


Liganden-Abspaltung aus **8** unter Bildung eines Pyrrols sowie eines Azulens

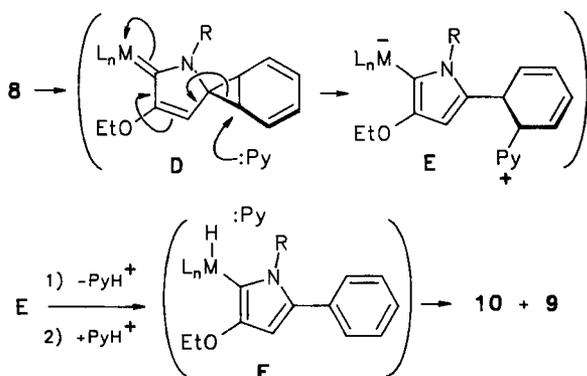
Die Abspaltung der Liganden vom Metall-Atom bildet üblicherweise den Abschluß einer Templat-Synthese. Es gibt keine allgemeinen Prinzipien für Liganden-Abspaltungen, insbesondere nicht in den Fällen, in denen die Liganden in metallfreier Form unbeständig sind. Die Spaltung der Metall-Ligand-Bindung hat zumindest bei diesen Systemen eine besonders tiefgreifende Umwandlung zur Folge, wobei deutlich wird, daß ein Metall-Komplex nicht als Zweieinheit (aus Metall und Ligand), sondern als eine reaktive Einheit zu betrachten ist. Entsprechend lassen sich aus Metall-Komplexen durch Liganden-Abspaltung je nach Reaktionspartner sehr unterschiedliche Produkte herstellen. So kann man durch Abspaltung des spirocyclischen Carben-Liganden aus

8 sowohl ein Pyrrol **10** (Schema 3) als auch ein (dazu isomeres) Azulen **12** (Schema 5) gewinnen. Erwärmt man **8** in $[D_6]$ Benzol mit einem kleinen Überschuß an $[D_5]$ Pyridin, so bildet sich in sehr hoher Ausbeute das Pyrrol **10**. Der Metallrest L_nM wird dabei als Pyridin-Komplex **9** gebunden. Den Verlauf dieser Umwandlung stellen wir uns so vor, daß durch eine Cycloheptatrien/Norcaradien-Umlagerung ein Gleichgewicht zwischen **8** und einer Zwischenstufe **D** besteht. Addiert man Pyridin an **D** im Sinne einer vinylogenen Michael-Addition, so gelangt man unter Fragmentierung des Dreirings zu **E**. Durch die Abspaltung eines Pyridinium-Ions PyH^+ aus **E** könnte diese Zwischenstufe aromatisieren. Anschließend könnte das Pyridinium-Ion ein Proton auf den (negativ geladenen) Metall-Rest unter Bildung von **F** übertragen. Metallhydride dieses Typs zerfallen (eventuell nach vorheriger Eliminierung eines Liganden L) durch reduktive Eliminierung unter Übertragung von Wasserstoff (Schema 3).

Schema 3. Pyridin-induzierte Abspaltung des spirocyclischen Carben-Liganden von **8** unter Ringverengung zum Pyrrol-Derivat **10** ($R = c-C_6H_{11}$)



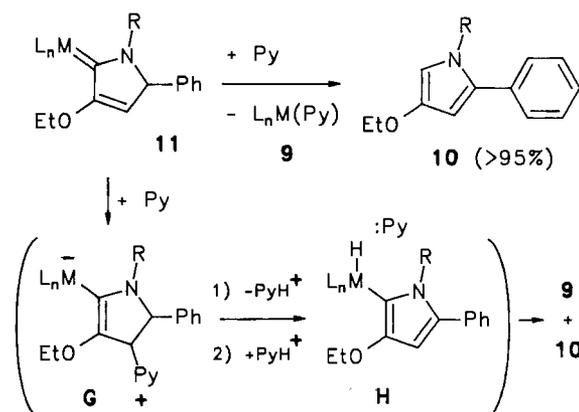
$L_nM = Cr(CO)_5$ (a), $W(CO)_5$ (b); $Py = C_5H_5N$



Zur strukturellen Absicherung des Pyrrol-Derivats **10** wurde dieses auf unabhängigem Weg aus den Pyrrol-2-yliden-Komplexen **11a** und **11b** hergestellt^[5a]. Erwärmt man letztere in $[D_6]$ Benzol mit einem Äquivalent $[D_5]$ Pyridin kurz auf $80^\circ C$, so erhält man die gleichen Produkte **9** und **10** (Schema 4) wie bei der Umsetzung von **8** mit $[D_5]$ Pyridin. Zur Deutung der Pyridin-induzierten Liganden-Abspaltung aus **11a, b** wird eine Reaktionssequenz über die Zwischenstufen **G** und **H** postuliert, die analog zu der in Schema 3 angegebenen Fragmentierung verläuft.

Anders als die Liganden-Abspaltung mit Pyridin verläuft die Liganden-Abspaltung durch Thermolyse von **8** in Abwesenheit von Pyridin bei $80^\circ C$ uneinheitlich. Man erhält dabei neben den entsprechenden Hexacarbonyl-Komplexen drei metallfreie Produkte, von denen zwei identifiziert wurden (Schema 5). Unter diesen befindet sich das Pyrrol-De-

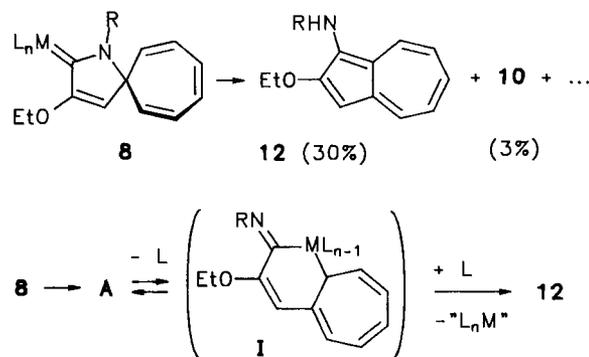
Schema 4. Unabhängige Synthese des Pyrrol-Derivats **10** durch Pyridin-induzierte Abspaltung eines Pyrrolyliden-Liganden aus den Aminocarben-Komplexen **11** ($R = c-C_6H_{11}$)



$L_nM = Cr(CO)_5$ (a), $W(CO)_5$ (b); $Py = C_5H_5N$

riyat **10** als in nur geringer Menge anfallendes Nebenprodukt, das man jedoch leicht erkennt anhand seines 1H -NMR-Spektrums sowie der charakteristischen Verfärbung nach Himbeerrot, die sich aus der (farblosen) Verbindung an Kieselgel bei Luftenwirkung langsam entwickelt. Ferner erhält man 30% eines (blaugrauen) Azulens **12**. Dieses entsteht vermutlich durch eine Retro-Reaktion von **8** zur Zwischenstufe **A**, aus der sich unter [nunmehr thermodynamisch kontrolliertem (Schema 1)] Ringschluß über **I**, sowie unter reduktiver Eliminierung und H-Wanderung des Azulens **12** bilden kann.

Schema 5. Gewinnung des Azulens **12** durch Thermolyse des spirocyclischen Carben-Komplexes **8** ($R = c-C_6H_{11}$)



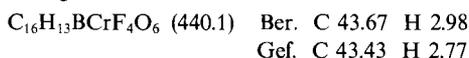
Die Gewinnung von Azaspiropyrrolyliden-Komplexen **8** aus dem einfach zugänglichen Grundkörper **1** über mehrstufige Reaktionssequenzen aus „klassischen“ und „nicht-klassischen“ Syntheseschritten verdeutlicht die Tragweite des Konzepts „Fischer-Carbenkomplexe als funktionelle Gruppen“, das eine Palette mit neuartigen Reaktionsmustern für organische Synthesen verspricht.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Ich danke Frau Martina Runge für technische Unterstützung bei den Experimenten.

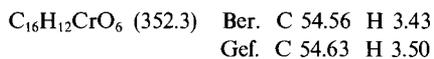
Experimenteller Teil

Umsetzungen und Aufarbeitungen erfolgten unter Inertgas. – Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert. – ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR- bzw. BB-, DEPT-, NOE- 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. – Petrolether-Fraktion: 40–60°C. – R_f -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests.

Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-tropyläthyliden)chrom-tetrafluoroborat (4a): Zu 354 mg (1.00 mmol) **3a**^[1] in einem 20-ml-Zentrifugenglas gibt man unter Argon eine filtrierte Lösung von 350 mg (1.06 mmol) $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ in 2 ml trockenem Dichlormethan. Die zunächst gelbe Lösung wird rasch dunkelrot, wobei sich braun-violette, glitzernde Kristalle von **4a** abscheiden. Man zentrifugiert nach 60 min, wäscht dreimal mit je 3 ml trockenem Petrolether und trocknet bei 20°C/15 Torr; Ausb. 400 mg (70%), Zers. beim Erwärmen. – ^1H -NMR (CD_3COCD_3 ; frisch bereitete Lösung): $\delta = 9.45$ (6H, m, Tropylium), 5.80 (2H, s, CH_2), 5.20 (2H, q, OCH_2), 1.40 (3H, t, CH_3 von Et); ferner treten Signale von **5a** (s.u.) auf, das durch partielle Deprotonierung entstanden ist.

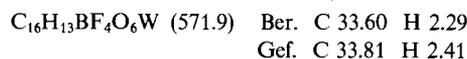


Pentacarbonyl(2-cycloheptatrienyliden-1-ethoxyethyliden)chrom (5a): Zu einer Suspension von 440 mg (1.00 mmol) **4a** in 5 ml trockenem Ether gibt man bei 20°C 101 mg (1.00 mmol) Et_3N . Dabei tritt eine Farbvertiefung von Rot nach Violett ein. Anschließend wird 20 min sehr lebhaft gerührt, um eine möglichst vollständige Homogenisierung zu erreichen. Man zentrifugiert, dekantiert, dampft ein (20°C/15 Torr) und kristallisiert aus Toluol/Petrolether um. Bei –78°C erhält man violette Kristalle von **5a**; Ausb. 313 mg (89%), Schmp. ab 124°C (Zers.). **5a** kann auch durch Chromatographie an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm) mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) gewonnen werden [$R_f = 0.4$ in Petrolether/Dichlormethan (10:1)]. – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.45$ (1H, d, $^3J = 11.7$ Hz), 7.10 (1H, s, 2-H), 5.90 (1H, m, $^3J = 11.7$ Hz), 5.82 (5H, „s“), 4.70 (2H, q, OCH_2), 1.08 (3H, t, CH_3 von Et). – ^1H -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 8.10$ (1H, d, $^3J = 11.6$ Hz), 7.20 (1H, s, 2-H), 6.95 (1H, m, $^3J = 11.6$ Hz), 5.90 (5H, m), 5.05 (2H, q, OCH_2), 1.40 (3H, t, CH_3 von Et). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 314.9$ (Cr=C); 225.0 und 218.4 [1:4, *trans*- und *cis*-CO von $\text{Cr}(\text{CO})_5$]; 140.4 (s, C-3); 141.8, 137.1, 136.8, 136.6, 135.9, 135.7 (je CH); 75.8 (OCH_2); 15.1 (CH_3 von Et). – IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2051.2 cm^{-1} (30), 1939.8 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. – MS (70 eV): m/z (%) = 352 (20) [M^+], 324 (20), 296 (25), 268 (30), 240 (30), 212 (90) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 183 (30), 168 (50), 155 (60), 129 (80), 77 (100).

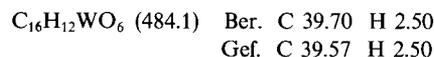


Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-tropyläthyliden)wolfram-tetrafluoroborat (4b): 486 mg (1.00 mmol) **3b**^[1] in einem 20-ml-Zentrifugenglas werden unter Argon mit einer filtrierte Lösung von 350 mg (1.06 mmol) $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ in 2 ml trockenem Dichlormethan versetzt. Die zunächst gelbe Lösung wird rasch dunkelrot, und es scheiden sich dunkelrote, glitzernde Kristalle von **4b** ab. Man zentrifugiert, wäscht 3mal mit je 3 ml trockenem Petrolether und trocknet bei 20°C/15 Torr; Ausb. 400 mg (70%), Zers. beim Erwärmen. – ^1H -NMR (CD_3COCD_3 ; frisch bereitete Lösung): $\delta = 9.40$ (6H, m, Tropylium), 5.60 (2H, s, CH_2), 5.00 (2H, q, OCH_2), 1.40 (3H, t, CH_3 von Et); ferner beobachtet man Signale von **5b** (s.u.), das durch partielle Deprotonierung entstanden ist. – ^{13}C -NMR (in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$): $\delta = 303.4$ (W=C); 189.8 und 183.4 [1:4, *trans*- und

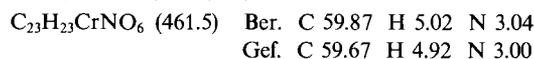
cis-CO von $\text{W}(\text{CO})_5$]; 154.9 (C-*i*, Tropylium); 143.4, 141.1, 140.3 (je 2CH, Tropylium); 69.1 (OCH_2); 61.8 (CH_2).



Pentacarbonyl(2-cycloheptatrienyliden-1-ethoxyethyliden)wolfram (5b): Zu einer Suspension von 571 mg (1.00 mmol) **4b** in 5 ml trockenem Ether gibt man bei 20°C 101 mg (1.00 mmol) Et_3N und rührt anschließend ca. 20 min, um eine möglichst vollständige Durchmischung zu erreichen. Es entstehen eine tief-violette Lösung und ein grauer Rückstand von $[\text{Et}_3\text{N}]\text{BF}_4$, der als öliges Belag am Kolben haftet. Man zentrifugiert, dekantiert, dampft ein (20°C/15 Torr) und kristallisiert aus Ether/Petrolether um. Bei –78°C erhält man violette, grünlich glitzernde Kristalle von **5b**; Ausb. 440 mg (92%), Schmp. 112°C. **5b** kann auch durch Chromatographie an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm) mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) gewonnen werden [$R_f = 0.4$ in Petrolether/Dichlormethan (10:1)]. – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.55$ (1H, d, $^3J = 11.6$ Hz), 7.12 (1H, s, 2-H), 6.05 (1H, m, $^3J = 11.6$ Hz), 5.85 (5H, m), 4.53 (2H, q, OCH_2), 1.08 (3H, t, CH_3 von Et). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 290.4$ (W=C); 204.2 und 199.2 [1:4, *trans*- und *cis*-CO von $\text{W}(\text{CO})_5$]; 143.8 (s, C-3); 142.4, 139.5, 137.3, 137.2, 136.7, 136.2, 135.9 (je CH); 78.5 (OCH_2); 14.9 (CH_3 von Et). – IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2059.6 cm^{-1} (30), 1949.0 (90), 1937.2 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. – MS (70 eV; ^{184}W): m/z (%) = 484 (40) [M^+], 456 (2), 428 (5), 400 (50), 344 (60) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 316 (70), 260 (60), 232 (40), 55 (100).



Pentacarbonyl(1-cyclohexyl-3-ethoxy-1-azaspiro[4.6]undeca-3,6,8,10-tetraen-2-yliden)chrom (8a): Zu 352 mg (1.00 mmol) **5a** in 3 ml trockenem Toluol gibt man 109 mg (1.00 mmol) Cyclohexylisocyanid. Bei 20°C färbt sich die zunächst dunkel-violette Lösung in ca. 10 min gelb. Man verdünnt mit 10 ml Petrolether und erhält bei –15°C hellgelbe Kristalle von **8a**; Ausb. 419 mg (91%), Schmp. ab 124°C (Zers.), [$R_f = 0.4$ in Petrolether/Dichlormethan (10:1)]. – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.70$, 5.55 und 4.50 (je 2H, m, m, „d“ mit Aufspaltung von 11 Hz, je paarweise äquivalente Protonen des Cycloheptatrien-Rings); 5.20 (1H, s, 4-H); 5.33 (1H, m, NCH); 3.30 (2H, OCH_2); 1.95, 1.70, 1.48, 0.90 (4:2:3:1, je CH_2 von Cyclohexyl); 1.20 (3H, t, CH_3 von Et). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 259.1$ (Cr=C); 224.7 und 218.7 [1:4, *cis*- und *trans*-CO von $\text{Cr}(\text{CO})_5$]; 159.4 (=COEt); 128.6, 128.3, 125.7 (je 2CH, paarweise äquivalente Kohlenstoff-Atome des Cycloheptatrien-Rings); 115.5 (C-4); 85.7 (Spiro-Kohlenstoff-Atom); 69.1 (NCH); 66.3 (OCH_2); 35.2, 26.5, 25.4 (2:2:1, je CH von Cyclohexyl); 13.8 (CH_3 von Et). – IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2055.2 cm^{-1} (20), 1976.2 (5), 1937.9 (80), 1927.7 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. – MS (70 eV): m/z (%) = 461 (20) [M^+], 433 (18), 405 (8), 377 (6), 349 (20), 321 (22) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 321 (25), 292 (30), 270 (30), 240 (40), 159 (60), 55 (100).



Pentacarbonyl(1-cyclohexyl-3-ethoxy-1-azaspiro[4.6]undeca-3,6,8,10-tetraen-2-yliden)wolfram (8b): Zu 484 mg (1.00 mmol) **5b** in 3 ml trockenem Toluol gibt man 109 mg (1.00 mmol) Cyclohexylisocyanid und erwärmt anschließend 20 min auf 45°C. Die zunächst dunkel-violette Lösung wird dabei gelb. Man verdünnt mit 10 ml Petrolether und erhält bei –15°C hellgelbe Kristalle von **8b**; Ausb. 550 mg (93%), Schmp. 136°C (Zers.), [$R_f = 0.4$ in Petrolether/Dichlormethan (10:1)]. – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.70$, 5.59 und 4.53 (je 2H, m, m, „d“, je paarweise äquivalente Protonen des Cycloheptatrien-Rings); 5.80 (1H, s, 4-H); 5.72 (1H, m, NCH); 3.32 (2H, OCH_2); 1.90, 1.70, 1.48, 1.30 (3:2:3:2, je CH_2 von Cyclohexyl); 1.10 (3H, t, CH_3 von Et). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 240.0$ (W=C);

203.7 und 199.4 [1:4, *cis*- und *trans*-CO von $W(CO)_5$]; 159.3 (= COEt); 128.5, 127.7, 126.2 (je 2CH, paarweise äquivalente Kohlenstoff-Atome des Cycloheptatrien-Rings); 115.6 (C-4); 84.9 (Spiro-Kohlenstoff-Atom); 70.6 (NCH); 66.0 (OCH₂); 34.7, 26.2, 25.1 (2:2:1, je CH von Cyclohexyl); 13.7 (CH₃ von Et). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2062.6 cm⁻¹ (20), 1935.6 (80), 1924.9 (100) [$\nu(C\equiv O)$]. — MS (70 eV; ¹⁸⁴W): *m/z* (%) = 593 (20) [M⁺], 565 (8), 537 (40), 509 (20), 453 (40) [M⁺ - 5CO], 422 (30), 398 (30), 370 (30), 341 (40), 268 (60), 210 (50), 55 (100).

C₂₃H₂₃NO₆W (593.3) Ber. C 46.56 H 3.92 N 2.36
Gef. C 46.36 H 3.70 N 2.30

1-Cyclohexyl-4-ethoxy-2-phenylpyrrol (10) durch Liganden-Abspaltung aus 8a oder 8b mit Pyridin: 46 mg (0.10 mmol) **8a** [oder 59 mg (0.10 mmol) **8b**] und 9 mg (0.10 mmol) [D₅]Pyridin in 1 ml [D₆]Benzol werden 1 h auf 80°C erwärmt. Laut DC-Test [Petrolether/Dichlormethan (3:1)] befindet sich danach kein Ausgangsmaterial mehr in Lösung, sondern lediglich die entsprechenden Komplexe (CO)₅M(C₅D₅N) [M = Cr oder W; R_f = 0.8 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), DC-Vergleich mit authentischem Material] sowie das Pyrrol **10** (R_f = 0.4; farbloses Öl, das auf Kieselgel an Luft eine charakteristisch himbeerrote Farbe annimmt). Im ¹H-NMR-Spektrum der Lösung erkennt man Signale ausschließlich von **10**; im ¹³C-NMR-Spektrum wurden auch die Carbonyl-Signale von **9b** beobachtet. — ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ (1:1)): δ = 7.44 (2H, „d“, *o*-H von Ph); 7.20 (2H, „t“, *m*-H von Ph); 7.10 (1H, „t“, *p*-H von Ph); 6.50 und 6.30 (je 1H, je d, ⁴J = 2.5 Hz, 3-H und 5-H); 4.00 (1H, m, CHN von Cyclohexyl); 3.90 (2H, q, OCH₂); 1.90, 1.55, 1.35, 0.90 (2:3:3:2, CH₂ von Cyclohexyl); 0.30 (3H, t, CH₃ von Et). — ¹³C-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 201.9 und 199.2 [1:4, *trans*- und *cis*-CO von W(CO)₅ von **9b**]; 134.2 (C-*i* von Ph); 148.4 und 131.6 (C-2 und C-4); 129.0, 128.6 und 126.6 (2:2:1, je CH von Ph); 101.0 und 98.5 (je CH, C-3 und C-5); 65.2 (OCH₂); 55.3 (CHN); 35.1, 26.5, 25.9 (2:2:1, je CH₂ von Cyclohexyl); 15.4 (CH₃ von Et). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 269 (100) [M⁺], 240 (25) [M⁺ - Et], 214 (29), 187 (80), 159 (80), 130 (10).

Pentacarbonyl(1-cyclohexyl-3-ethoxy-1,5-dihydro-5-phenyl-2H-pyrrol-2-yliden)wolfram (11b): Darstellung analog zu **11a**^[5a]: zu 484 mg (1.00 mmol) Pentacarbonyl(1-ethoxy-3-phenyl-2-propenyliden)wolfram in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß bei 0°C eine Lösung von 130 mg (1.20 mmol) Cyclohexylisocyanid in 1 ml Petrolether. Anhand von DC-Tests wird sichergestellt, daß das (rote) Ausgangsmaterial vollständig verbraucht ist. Man zentrifugiert und chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm) mit Petrolether/Dichlormethan (4:1). **11b** befindet sich in der gelben Hauptfraktion [R_f = 0.5 in Petrolether/Dichlormethan (4:1); Ausb. 240 mg (40%) gelbe Kristalle aus Petrolether bei -78°C, Schmp. 114°C (Zers.)]. — ¹H-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 7.03 und 6.70 (3:2H, dynamisch verbreitert, C₆H₅); 5.05 und 4.95 (je 1H, je s, leicht verbreitert, 4-H und 5-H); 5.05 (1H, m, CHN); 3.50 (2H, q, OCH₂); 1.90–1.30 (10H, *c*-C₆H₁₁); 1.45 (3H, t, CH₃ von Et). — ¹³C-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 240.3 (W=C); 204.1 und 199.9 [1:4, *trans*- und *cis*-CO von W(CO)₅]; 162.9 (C-3), 134.3 (C-*i* von Ph); 129.0 (C-*p* von Ph); ca. 130 (je CH, dynamisch verbreiterte C-*o* und C-*m* von Ph); 108.8 (CH, C-4); 75.8 (CHN); 68.8 (CH, C-5); 66.2 (OCH₂); 34.2, 32.9, 26.1, 25.9, 25.3 (je CH₂ von Cyclohexyl); 14.1 (CH₃ von Et). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2061.9 cm⁻¹ (20), 1973.2 (10), 1964.6 (80), 1925.0 (100) [$\nu(C\equiv O)$]. — MS (70 eV; ¹⁸⁴W): *m/z* (%) = 593 (20) [M⁺], 565 (20), 537 (30), 509 (10), 453 (20), 269 (60) [Ligand⁺], 159 (100), 158 (80).

C₂₃H₂₃NO₆W (593.3) Ber. C 46.56 H 3.91 N 2.36
Gef. C 46.62 H 4.00 N 2.45

10 durch Pyrolyse von 11a oder 11b: 46 mg (0.10 mmol) **11a** [oder 59 mg (0.10 mmol) **11b**] werden in 1 ml [D₆]Benzol mit 9 mg (0.1 mmol) [D₅]Pyridin 1 h auf 80°C erwärmt. Die ¹H-NMR-Spektren der Lösungen zeigen ausschließlich Signale von **10** (s. o.). Anhand von DC-Tests [Petrolether/Dichlormethan (4:1)] wurden die Komplexe (CO)₅Cr(C₅D₅N) oder (CO)₅W(C₅D₅N) durch Vergleich mit authentischem Material nachgewiesen.

2-Ethoxy-1-cyclohexylaminoazulen (12) durch Thermolyse von 8: 593 mg (1.00 mmol) **8b** [oder 461 mg (1.00 mmol) **8a**] in 2 ml C₆D₆ werden in einer Ampulle 12 h auf 80°C erwärmt. Das ¹H-NMR-Spektrum der Lösungen zeigt (sowohl bei Einsatz von **8a** als auch von **8b**) neben den Signalen des Azulens **12** (ca. 30%, s. u.) und des Pyrrols **10** (ca. 3%, s. o.) ein unbekanntes Hauptprodukt (ca. 50%), bei dem es sich wahrscheinlich um ein Cycloheptatrien-Derivat handelt [¹H-NMR-Signale bei δ = 6.12 (1H, s); 6.00–5.60 (6H, m); 4.10 (1H, m, CHN); 3.70 (2H, q, OCH₂); 2.10–1.00 (13H, m, Cyclohexyl und CH₃ von Et)]. Bei längerem Erwärmen (80°C) bleibt das Produktverhältnis angenehm gleich. Man isoliert **12** durch Chromatographie an Kieselgel [Säule 20 × 2 cm; R_f = 0.1 in Petrolether/Dichlormethan (4:1), R_f = 0.3 in Dichlormethan] als blaue Kristalle aus Toluol/Petrolether bei -15°C; Ausb. 80 mg (30%), Schmp. 82°C. — ¹H-NMR (C₆D₆; Zuordnung durch DR- und NOESY-Experimente): δ = 7.80 (1H, d, ³J = 10.2 Hz, 8-H); 7.60 (1H, d, ³J = 9.0 Hz, 4-H); 7.01 (1H, dd, ³J = 10.0 und 9.3 Hz, 6-H); 6.69 (1H, dd, ³J = 10.0 und 9.0 Hz, 5-H); 6.65 (1H, dd, ³J = 10.2 und 9.3 Hz); 6.40 (1H, s, 3-H); 4.05 (2H, q, OCH₂); 3.40 (1H, m, CHN); 3.03 (1H, br. s, NH); 2.00, 1.70, 1.55, 1.15 (2:2:1:1, je m, CH₂ von Cyclohexyl); 1.35 (3H, t, CH₃ von Et). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 160.6 und 137.8 (C-1 und C-2); 132.8, 130.4, 129.8, 122.8, 119.7 (je CH, C-4 bis C-8); 125.9 und 123.6 (C-3a und C-8a); 95.8 (CH, C-3); 66.0 (OCH₂); 56.7 (CHN); 35.4, 26.8, 25.6 (2:1:2, CH₂ von Cyclohexyl); 15.2 (CH₃). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ (%) = 3329 cm⁻¹ (20) [$\nu(N-H)$], 1653.7 (10) [$\delta(N-H)$]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 269 (80) [M⁺], 240 (60), 186 (70), 158 (100), 130 (60).

C₁₈H₂₃NO (269.4) Ber. C 80.26 H 8.61 N 5.20
Gef. C 80.16 H 8.53 N 5.15

CAS-Registry-Nummern

3a: 137125-02-1 / **3b**: 137125-09-8 / **4a**: 138901-97-0 / **4b**: 138901-99-2 / **5a**: 138901-90-3 / **5b**: 138901-91-4 / **6**: 931-53-3 / **8a**: 138901-92-5 / **8b**: 138901-93-6 / [D₅]-**9b**: 138901-95-8 / **10**: 104599-50-0 / **11a**: 104599-42-0 / **11b**: 138901-94-7 / **12**: 138901-89-0 / (CO)₅W=C(OEt)CH=CHPh: 108032-86-6 / C₅D₅N: 7291-22-7

* Herrn Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

^[1] 57. Mitteilung: R. Aumann, M. Runge, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 259–264.

^[2] Übersichtsartikel: ^[2a] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH, Weinheim, **1984**. — ^[2b] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573–594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587–608. — ^[2c] W. D. Wulff, *Adv. Org. Chem.* **1989**, *10*, 209–393.

^[3] D. J. Bertelli, C. Golino, D. L. Dreyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3329–3334; S. Kuroda, M. Funamizu, Y. Kitahara, T. Asao, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1973–1974. — K. Hafner, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 1041–1050; W. Bauer, J. Daub, A. Hasenhündl, K. M. Rapp, P. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2977–2980; C. Reichardt, K. Y. Yun, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 69–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 65–66; O. Schweikert, T. Netscher, L. Knothe, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2045–2062.

^[4] Übersichtsartikel: R. Aumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1512–1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1456–1467.

^[5] ^[5a] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3801–3811. — ^[5b] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 213–218.

[408/91]