

1,4-Diaminonaphthaline über Ketenimin-Komplexe aus (β -Aminovinylcarben)chrom-Komplexen und Isocyaniden

Rudolf Aumann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-48149 Münster

Eingegangen am 25. Februar 1993

Key Words: Aminobenzannulation with isocyanides / 1,4-Diaminonaphthalines / Alkynylcarbene complexes / β -Amino-vinylcarbene complexes / Dienylketenimine complexes / 4-Amino-1-chroma-1,3-dienes / Chromium complexes

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 64^[1]. – 1,4-Diaminonaphthalines via Ketenimine Complexes from (β -Aminovinylcarbene)chromium Complexes and Isocyanides

The thermal reaction of (dienylcarbene)chromium complexes (= 1-chroma-1,3,5-trienes) with isocyanides provides a mild and regiospecific access to aromatic amines. Thus, 1,4-diamino-2-ethoxynaphthalines **6a–d** [1-NHc-C₆H₁₁; 4-NRR¹ = NMe₂ (**a**) (*S*)-2-hydroxymethylpyrrolidinyl (**b**) (1*R*,2*S*)-2-methylamino-1-phenyl-1-propanol (**c**), *N*tBuMe (**d**)] are obtained by the cyclization of (*E*)-(β -aminostyrylcarbene)chromium complexes (CO)₅Cr=C(OEt)CH=C(NRR¹)C₆H₅ [(*E*)-**3a–d**] with cyclohexyl isocyanide (**4**) at 90°C in 72–85%. The aminocarbene

complexes (*E*)-**3a–d** are accessible with high stereoselectivity [$>95\%$ (*E*) configuration] and chemical yields of 91–96% by the addition of secondary amines HNRR¹ **2a–d** to the (1-alkoxy-3-phenylpropynylidene)chromium complex (CO)₅Cr=C(OEt)C \equiv CC₆H₅ (**1**). **3** and **4** give initially mono- and bis(isocyanide) complexes, e.g. (*E*)-**8a** and (*E*)-**9a**, and subsequently dienylketenimine complexes by the insertion of **4** into the M=C bond of **3**. Dienylketenimine complexes are key intermediates in the formation of **6**.

Benzanellierungen mit Fischer-Carben-Komplexen sind seit 1975 bekannt^[2] und mehrfach an vielstufigen Syntheseprojekten erprobt^[3]. Man kennt inzwischen vier verschiedene Möglichkeiten zur Benzanellierung mit Carben-Komplexen, die unterschiedliche Substitutions-Grundmuster ergeben: die 1,4-Dioxybenzanellierung („Dötz-Reaktion“)^[2–5] (Ringschluß mit Alkinen unter Einbau von Kohlenmonoxid), die 2-Oxybenzanellierung^[6] (Ringschluß mit 1-Aminoalkinen unter Eliminierung eines Amins), die 2-Amino-1-oxybenzanellierung^[7] (Ringschluß mit Kohlenmonoxid) und die 1-Amino-2-oxybenzanellierung^[8] (Ringschluß mit Isocyaniden).

Wir berichten hier über die 1,4-Diamino-2-ethoxybenzanellierung, deren Prinzip in Schema 1 am Beispiel der Darstellung von 1,4-Diamino-2-ethoxynaphthalinen angegeben ist. Dazu wird aus einem [Ethoxy(phenylethynyl)carben]-chrom-Komplex durch 3-Addition eines sekundären Amins

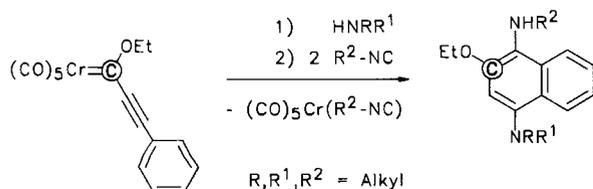
mit hoher Stereoselektivität ein β -Aminostyrylcarben-Komplex erzeugt (vgl. Schema 2), der durch Ringschluß mit einem Isocyanid ein 1,4-Diamino-2-ethoxynaphthalin (vgl. Schema 4) ergibt. Die 1,4-Diaminobenzanellierung ist komplementär zur Dötz-Reaktion, mit deren Hilfe 1,4-Dioxy-naphthaline, jedoch keine entsprechenden 1,4-Diamino-Derivate zugänglich sind.

β -Aminostyrylcarben-Komplexe (*E*-3)

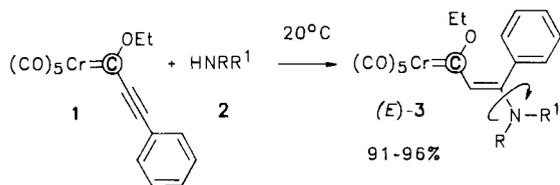
Vinylcarben-Komplexe von Chrom und Wolfram sind seit 1967 bekannt^[9] und stehen als Vorstufen von Aminobenzolen in vielen Varianten zur Auswahl (Übersicht s. Lit.^[1]). Zur Gewinnung speziell von 1,4-Diaminonaphthalinen erforderliche (β -Aminostyrylcarben)chrom-Komplexe (*E*-**3**) erhält man durch 3-Addition sekundärer Amine an den (Phenylalkinyl)carben-Komplex **1**^[10] (Schema 2) oder alternativ dazu durch Kondensation eines [Ethoxy(methyl)carben]chrom-Komplexes mit Benzamiden in Gegenwart von POCl₃/Et₃N^[11]. Letzteres Verfahren ist vor allem im Hinblick auf das Substitutionsmuster am zweiten Ring des Naphthalin-Kerns von Interesse, da Benzamide in großer Auswahl zur Verfügung stehen.

Zur Darstellung von (*E*)-**3a–d** wird **1** in trockenem Ether bei 20°C mit einem Äquivalent **2a–d** versetzt. Die Reaktion ist schon nach wenigen Sekunden beendet und führt in der Regel zu 3-Addukten (*E*-**3** mit 91–95% und hohen Regio- und Stereoselektivitäten ($>95\%$, Schema 2)^[10]. Die Konfiguration von (*E*)-**3d** wurde anhand von NOE-Messungen

Schema 1. Prinzip der 1,4-Diamino-2-ethoxybenzanellierung am Beispiel der Gewinnung von 1,4-Diamino-2-ethoxynaphthalinen aus Pentacarbonyl[ethoxy(phenylethynyl)carben]chrom durch stufenweise Addition eines sekundären Amins und eines Isocyanids



Schema 2. 4-Amino-2-ethoxy-4-phenyl-1-chroma-1,3-diene (*E*)-**3** durch 3-Addition sekundärer Amine **2** mit hoher Regio- und Stereoselektivität (bei 20°C^[1,10]) an das 2-Ethoxy-4-phenyl-1-chroma-1-buten-3-in (**1**)



| 2,3 | NRR ¹ | 3 [%] | δ(C-1) | δ(C-3) | δ(C-2) | |
|-----|------------------|-------|--------|--------|--------|----|
| a) | NMe ₂ | 91 | 293.7 | 156.2 | 118.8 | a) |
| b) | | 93 | 291.8 | 152.3 | 119.7 | b) |
| | | | 292.7 | 150.2 | 119.7 | c) |
| c) | | 95 | 296.8 | 155.2 | 119.9 | a) |
| d) | NtBuMe | 96 | 296.3 | 157.0 | 126.0 | d) |

a) C₆D₆/CS₂ 1:1, 20°C; b) CDCl₃, -20°C, Rotamer A; c) CDCl₃, -20°C, Rotamer B; d) C₆D₆

bestimmt. Anders als sekundäre Amine bilden primäre Amine mit **1** bei 20°C zwar ebenfalls 3-Addukte, jedoch weisen diese ausschließlich (*Z*)-Konfiguration auf^[1,10].

Charakteristisch für (*E*)-**3** sind die chemischen Verschiebungen der Signale der Vinylcarben-Kohlenstoff-Atome (Tabelle in Schema 2) und des Vinyl-Protons (δ = 6.33–6.80) sowie die (lagekonstanten) ν(C≡O)-Banden in den IR-Spektren [**3a**: $\tilde{\nu}$ = 2048.0 cm⁻¹ (20%), 1982.1 (5), 1928.2 (100)]. Die Komplexe (*E*)-**3** liegen als Gemische mit unterschiedlichen Konformationen bezüglich der C–N- sowie der C–C-Bindung am Carben-Kohlenstoff-Atom vor^[11]. Die Konformeren weisen eine auf der NMR-Zeitskala relativ hohe Lebensdauer auf und bewirken durch ihre wechselseitige Umwandlung vor allem bei (*E*)-**3a–c** (300 MHz, 20°C) eine dynamische Verbreiterung von Resonanzlinien. Bei –20°C lassen sich von (*E*)-**3b, c** zwei Formen nebeneinander „ausfrieren“ (Δ*G*[‡] ≈ 60 kJ/mol)^[11] (s. Tabelle in Schema 2).

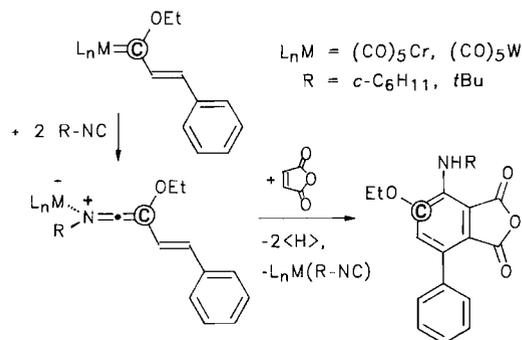
Benzanellierung mit Ketenimin-Komplexen

Die Schlüsselreaktion der 1,4-Diaminobenzanellierung besteht in der Bildung eines Ketenimin-Komplexes (CO)₄(R²NC)Cr[R²N=C=C(OEt)CH=C(NRR¹)Ph] (**A**) (vgl. Schema 4) durch Addition von Isocyanid R²NC an (*E*)-**3**. Ketenimin-Komplexe L_nM(R²N=C=CXR¹) sind in vielen Varianten zugänglich^[9] [X = OR^[12], SR^[12,13], SeR^[12,13], NR₂^[14], N=CR₂^[14]; L_nM = (CO)₅Cr, (CO)₅Mo, (CO)₅W, C₅H₅Mn(CO)₂, (CO)₄Fe] und wurden als Synthese-Bausteine eingesetzt zur Darstellung von Carbocyclen und N-Heterocyclen^[12], wie z.B. von 1,2-Bis(imino)cyclobutanen, 1,2-Bis(imino)cyclopenten, 1,2-Bis(imino)indanen, 2,3-Bis(imino)naphthalinen, 1-Amino-2-ethoxybenzolen und 1-Aminoindanen ebenso wie von Aminocarben-Komplexen, Azetidinen, Pyrrolen, 3-Aminoindolen, Pyrazinodiindolen, Pyridinen, δ-Carbolinonen, 3-Imidazolin, Imidazolidinen, Oxazolidinen; neuerdings wurden aus Ketenimin-Komple-

zen auch α-Aminosäureamide^[14], Dihydroazet-Komplexe^[15], 2,3-Bis(imino)dihydropyrrole^[14], Nitrile^[16], Cyclobutanimine^[17], Azaspiro-[4.6]undecatetraenyliden-Komplexe^[18] und 1-Aminoazulene^[18] erhalten.

Die von *trans*-Alkenylcarben-Komplexen L_nM=C(OEt)CH=CHR [R = Ph, CH=CHPh^[8a], OEt^[8b]; L_nM = (CO)₅Cr, (CO)₅W] mit Cyclohexyl- oder *tert*-Butylisocyanid abgeleiteten *trans*-Alkenylketenimin-Komplexe cyclisieren bei 20°C spontan zu 2*H*-Pyrrolyliden-Komplexen^[8a,b]. Andererseits lassen sie sich auch, z.B. mit Maleinsäureanhydrid, als [4 + 2]-Cycloaddukte abfangen. Letztere werden unter Luftereinfluß spontan zu 1-Amino-2-ethoxybenzolen dehydriert^[8a] (Schema 3).

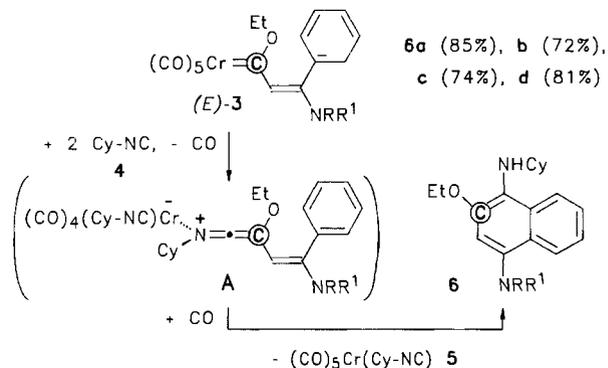
Schema 3. 1-Amino-2-ethoxybenzole aus *trans*-Alkenylcarben-Komplexen über einen *trans*-Alkenylketenimin-Komplex durch [4 + 2]-Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid und spontane Dehydrierung der Addukte unter Luftereinfluß^[8a]



In einer intramolekularen Variante^[8c] der in Schema 3 angegebenen Cyclisierung kann eine Aminobenzol-Einheit auch durch π⁶-Elektrocyclisierung einer 1-Metalla-1,3,5-trien-Einheit erhalten werden. Wir haben auf diesem Weg aus β-Aminostyrylcarben-Komplexen (*E*)-**3a–d** mit Cyclohexylisocyanid (**4**) über „*cis*“-Dienylketenimin-Komplexe die 1,4-Diamino-2-ethoxynaphthaline **6a–d** gewonnen (5–15 h, 90°C, 72–85% Ausbeute; Schema 4).

Betrachtet man diese Reaktion als eine Arylierung sekundärer Amine **2** durch stufenweise Umsetzung von **2** mit **1**

Schema 4. Cyclisierung von β-Aminostyrylcarben-Komplexen (*E*)-**3a–d** mit Cyclohexylisocyanid (**4**) über „*cis*“-Dienylketenimin-Komplexe **A** zu 1,4-Diamino-2-ethoxynaphthalinen **6**

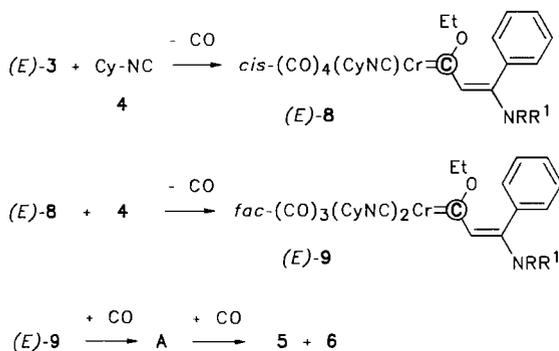


und **4**, so wird deutlich, daß auch hochwertig derivatisierte Amine, wie z. B. die optisch aktiven Verbindungen **2b**, **c** unter Erhaltung ihres Substitutionsmusters in 1,4-Diaminonaphthaline eingebaut werden können.

cis-Substitution von CO in **3** durch **4**

Bei β -Aminovinylcarben-Komplexen (*E*)-**3** ist die Elektrophilie des Carben-Kohlenstoff-Atoms durch die π -Donoreigenschaften der Amino-Funktion so stark herabgesetzt, daß die Reaktion mit **4** erst ab 50–80 °C merklich einsetzt^[14]. Unter diesen Bedingungen läuft die *cis*-Substitution von Kohlenmonoxid durch Isocyanid der Insertion in die M=C-Bindung zu einem Ketenimin-Komplex den Rang ab^[14]. Man erhält aus (*E*)-**3** daher zunächst ein *cis*-(Mono)substitutions-Produkt (*E*)-**8** und aus diesem mit einem weiteren Äquivalent **4** ein *fac*-(Bis)substitutions-Produkt (*E*)-**9** (Schema 5), das dann in Gegenwart von CO einen Ketenimin-Komplex **A** (Schema 4) als Vorstufe von **6** liefert.

Schema 5. Stufenweise Substitution von *cis*-CO an (*E*)-**3** durch **4** unter Bildung von *cis*-(*E*)-**8** und *fac*-(*E*)-**9** und Insertion von **4** unter Bildung eines Ketenimin-Komplexes **A**, der zu **6** unter Freisetzung von **5** cyclisiert



Bei der Umsetzung von (*E*)-**3a** mit **4** isoliert man (*E*)-**8a**^[*] nach 8 h bei 50 °C mit 84% Ausbeute. Nach 2 h bei 80 °C liegt ein ca. 1:1-Gemisch aus (*E*)-**8a** und (*E*)-**9a** vor, das sich durch fraktionierende Kristallisation trennen läßt. Beide Komplexe konnten auch durch Photolyse von (*E*)-**3a** in Gegenwart von **4** gewonnen werden. Sie sind luftempfindlicher als (*E*)-**3** und zerfallen an Kieselgel bei Luftwirkung rasch unter oxidativer Spaltung der Cr=C-Bindung zu β -Dimethylaminozimtsäure-ethylester (identifiziert anhand von GC/MS- sowie von GC/IR-Messungen). Ähnlich wie (*E*)-**3a** reagieren auch die Komplexe (*E*)-**3b–d** mit **4**, wie man anhand von DC-Tests und IR-Spektren im $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bereich nachweisen kann. In diesen Fällen wurden die Komplexe **8** und **9** jedoch nicht isoliert.

Eintopf-Verfahren

Die 1,4-Aminobenzanellierung kann im „Eintopf-Verfahren“ durch stufenweise Umsetzung von **1** mit **2** und **4** unter exakt einzuhaltenden Rahmenbedingungen durchgeführt

[*] Die Struktur dieser Verbindung wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt: M. Dartmann, B. Krebs, unveröffentlichte Ergebnisse, Univ. Münster, 1993.

werden. Bei vorzeitiger Aufarbeitung erschweren intermediär auftretende Metall-Komplexe **8** und **9** die Isolierung von **6** und führen zu Verlusten. Die Umsetzung muß in einem geschlossenen Gefäß in einer sich dabei aufbauenden Kohlenmonoxid-Atmosphäre durchgeführt werden, was experimentell in einem luftdicht verschraubbaren Glasgefäß jedoch einfach zu bewerkstelligen ist.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Ich danke Frau *Beate Jasper* für die Unterstützung bei den Experimenten.

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- bzw. BB-, DEPT-, NOE- und NOESY-Messungen). – IR: Digilab FTS 45. – MS: Finnigan MAT 312. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. – Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 100. – *R_f*-Werte beziehen sich auf DC-Tests. – Petrolether-Fraktion: 40–50 °C.

Pentacarbonyl[(*2E*)-1-ethoxy-3-dimethylamino-3-phenylpropenyliden]chrom [(*E*)-**3a**]: 3.50 g (10.0 mmol) **1** in 5 ml trockenem Ether werden in einem 25-ml-Zentrifugenglas bei 20 °C mit 0.45 g (10.0 mmol) Dimethylamin (**2a**) in trockenem Ether (durch Einleiten des entsprechenden Gasvolumens abgemessen) umgesetzt. Am Äquivalenzpunkt erfolgt ein deutlicher Farbumschlag von Weinrot nach Hellgelb. Man fügt portionsweise insgesamt 15 ml Petrolether zu und erhält hellgelbe Kristalle von (*E*)-**3a** (3.60 g, 91%), die durch Zentrifugieren abgetrennt und dreimal mit je 2 ml Petrolether gewaschen werden^[10]. – ¹H-NMR [*C*₆D₆/CS₂ (1:1), 25 °C]: δ = 7.30 und 6.90 (3 und 2H, je m, Ph), 6.60 (1H, s, 2-H), 4.40 (2H, q, br., OCH₂), 2.80 und 2.20 (je 3H, je s, br., NMe₂), 0.60 (3H, t, CH₃ von Et). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ = 293.7 (Cr=C), 224.8 und 219.5 [1 und 4C, *trans*- und *cis*-CO von Cr(CO)₅], 156.2 (C_q, C-3), 137.7 (C_q, *i*-C von Ph); 128.9, 128.8 und 128.6 (1, 2 und 2C, je CH von Ph), 118.8 (CH, C-2), 73.2 (OCH₂), 41.4 (2C, br., NMe₂), 14.2 (CH₃ von Et). – IR (Hexan); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (%): 2048.0 (20), 1982.1 (5), 1928.2 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. – MS (70 eV); *m/z* (%): 395 (20) [M⁺], 367 (20), 339 (10), 311 (50), 283 (30), 255 (100) [M⁺ – 5 CO], 227 (80), 184 (60), 158 (80), 155 (60). – C₁₈H₁₇CrNO₆ (395.3): ber. C 54.69, H 4.33, N 3.54; gef. C 54.80, H 4.45, N 3.60.

Pentacarbonyl{(*2E*)-1-ethoxy-3-[(*2S*)-2-hydroxymethyl-1-pyrrolidinyl]-3-phenyl-2-propenyliden}chrom [(*E*)-**3b**]: Zu 3.50 g (10.0 mmol) **1** in 5 ml trockenem Ether tropft man bei 20 °C in einem 25-ml-Zentrifugenglas 1.10 g (10.0 mmol) (*S*)-2-Hydroxymethylpyrrolidin (**2b**). Am Äquivalenzpunkt erfolgt ein Farbumschlag von Weinrot nach Gelb. Man fügt portionsweise insgesamt 15 ml Petrolether zu und erhält gelbe Kristalle von (*E*)-**3b** [4.28 g, 93%, Schmp. 137 °C, *R_f* = 0.3 in Petrolether/Ether (1:1)], die durch Zentrifugieren abgetrennt und dreimal mit je 2 ml Petrolether gewaschen werden. – ¹H-NMR [*C*₆D₆/CS₂ (1:1), 25 °C]: δ = 7.20 und 6.85 (3 und 2H, je m, dynamisch verbreitert, C₆H₅), 6.53 (1H, s, dynamisch verbreitert, 2-H; bei 0 °C Aufspaltung in zwei Singulets im Verhältnis 3:2), 4.30 und 4.10 (je 1H, AB-System, je q, 1-OCH₂), 3.80, 3.30 und 2.70 (1, 2 und 2H, je m, dynamisch verbreitert, OCH₂CHNCH₂ von Pyrrolidin), 1.75–1.10 (4H, m, dynamisch verbreitert, β -CH₂ von Pyrrolidin), 0.45 (3H, t, CH₃ von Et). – ¹³C-NMR (CDCl₃, –20 °C, Verdoppelung des Signalsatzes, da die „W“- und „Sichel“-Form jeweils scharfe Signalsätze im Verhältnis 3:2 liefern; Nebenprodukt in Klammern): δ = (292.7) 291.8 [Cr=C], 224.5 (br.) und 220.0 [1 und 4C, *trans*- und *cis*-CO von Cr(CO)₅],

152.3 (150.2) [C_q, C-3], 139.2 (138.2) [C_q, *i*-C von Ph], 128.9–127.3 [jeweils CH von Ph], 119.7 (CH, dynamisch verbreitert, C-2), 73.5 (1-OCH₂, dynamisch verbreitert), (63.5) 61.00 [2'-OCH₂], 61.2 (CHN), 52.3 (50.3) [CH₂N], 28.5 (27.5) und 23.7 (23.2) [je CH₂, C-3' und C-4'], 14.6 (CH₃ von Et). – IR (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (%): 3594.3 (20) [ν(O–H)]; (Hexan); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (%): 2047.0 (20), 1981.2 (5), 1928.4 (100) [ν(C≡O)]. – MS (70 eV); *m/z* (%): 451 (30) [M⁺], 423 (20), 395 (10), 367 (30), 339 (20), 311 (50) [M⁺ – 5 CO], 282 (40), 265 (50), 150 (90), 115 (100). – C₂₁H₂₁CrNO₇ (451.4): ber. C 55.80, H 4.56, N 3.16; gef. C 55.88, H 4.69, N 3.10.

Pentacarbonyl{(2*E*)-1-ethoxy-3-[(2-hydroxy-1-methyl-2-phenylethyl)methylamino]-3-phenyl-2-propenyliden}chrom [(*E*)-3c]: Zu 3.50 g (10.0 mmol) **1** in 5 ml trockenem Ether gibt man bei 20 °C in einem 25-ml-Zentrifugenglas 1.65 g (10.0 mmol) (1*R*,2*S*)-2-Methylamino-1-phenyl-1-propanol (**2c**). Am Äquivalenzpunkt tritt ein Farbumschlag von Weinrot nach Gelb ein. Man versetzt mit 15 ml Petrolether und erhält bei 20 °C gelbe Kristalle von (*E*)-3c [4.89 g, 95%, Schmp. 102 °C, R_f = 0.5 in Petrolether/Ether (1:1)], die durch Zentrifugieren abgetrennt und dreimal mit je 2 ml Petrolether gewaschen werden. – ¹H-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1), 25 °C]: δ = 7.30–7.20 und 6.90 (6 und 2H, je m, dynamisch verbreitert, 3-C₆H₅ sowie *m*- und *p*-H von 2'-C₆H₅), 7.00 und 6.45 (je 1H, je d, ³J = 8 Hz, je *o*-H von 2'-C₆H₅), 6.33 (1H, s, dynamisch verbreitert, 2-H), 4.20 (1H, d, ³J = 2.7 Hz, 2'-H), 4.10 und 3.90 (je 1H, AB-System, je q, 1-OCH₂), 3.20 (1H, qd, ³J = 6.5 und 2.7 Hz, 1'-H), 2.80 (3H, s, NCH₃), 1.75 (1H, s, br., OH), 0.90 (3H, d, ³J = 6.5 Hz, 1'-CH₃), 0.30 (3H, t, CH₃ von Et). – ¹³C-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 296.8 (Cr=C), 224.7 und 220.0 [1 und 4C, *trans*- und *cis*-CO von Cr(CO)₅], 155.2 (C_q, C-3), 141.7 und 137.6 (je C_q, je *i*-C von Ph), 128.9–127.3 (CH-Signale, teilweise dynamisch verbreitert, 2 Ph), 119.9 (CH, C-2), 76.2 (CH, C-2'), 73.7 (1-OCH₂, dynamisch leicht verbreitert), 60.8 (CH, C-1'), 34.3 (NCH₃), 14.5 und 13.7 (je CH₃, 1'-CH₃ und CH₃ von Et). – IR (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (%): 3593 (10) [ν(O–H)]; (Hexan); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (%): 2047.3 (20), 1981.5 (5), 1928.7 (100) [ν(C≡O)]. – MS (70 eV); *m/z* (%): 515 (20) [M⁺], 487 (20), 459 (10), 431 (30), 403 (20), 375 (50) [M⁺ – 5 CO], 329 (40), 195 (50), 105 (100). – C₂₆H₂₅CrNO₇ (515.5): ber. C 60.58, H 4.89, N 2.72; gef. C 60.82, H 4.94, N 2.76.

Pentacarbonyl[(2*E*)-1-ethoxy-3-*tert*-butylmethylamino-3-phenylpropenyliden]chrom [(*E*)-3d]: 3.50 g (10.0 mmol) **1** in 3 ml trockenem Ether werden in einem 25-ml-Zentrifugenglas bei 20 °C mit 0.09 g (10.0 mmol) *tert*-Butylmethylamin (**2d**) umgesetzt. Die Reaktion ist schwach exotherm. Anhand eines DC-Tests wird gezeigt, daß **1** innerhalb 1 min vollständig verbraucht ist. Man fügt portionsweise insgesamt 15 ml Petrolether zu und erhält orange Kristalle von (*E*)-3d [4.20 g, 96%, R_f = 0.4 in Petrolether/Dichlormethan (5:1), Schmp. 119 °C], die durch Zentrifugieren abgetrennt und dreimal mit je 2 ml Petrolether gewaschen werden. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.20–7.00 (5H, m, Ph), 6.90 (1H, s, 2-H), 4.40 (2H, q, OCH₂), 2.10 (3H, s, NMe), 1.20 (9H, s, *t*Bu). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 296.3 (Cr=C), 224.9 und 220.0 [1 und 4C, *trans*- und *cis*-CO von Cr(CO)₅], 157.0 (C_q, C-3), 140.3 (C_q, *i*-C von Ph), 129.3, 128.8 und 128.5 (2, 2 und 1C, je CH von Ph), 126.0 (CH, C-2), 73.7 (OCH₂), 59.8 (NCH₃), 37.6 (C_q von *t*Bu), 28.3 (3 CH₃ von *t*Bu), 14.2 (CH₃ von Et). – IR (Hexan); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (%): 2048.1 (20), 1986.0 (5), 1929.7 (100) [ν(C≡O)]. – MS (70 eV); *m/z* (%): 437 (20) [M⁺], 409 (20), 381 (10), 353 (50), 325 (30), 297 (100) [M⁺ – 5 CO]. – C₂₁H₂₃CrNO₆ (437.4): ber. C 57.67, H 5.30, N 3.20; gef. C 57.48, H 5.23, N 3.30.

cis-Tetracarbonyl(cyclohexylisocyanid)[(2*E*)-1-ethoxy-3-dimethylamino-3-phenylpropenyliden]chrom [(*E*)-8a] und *fac*-Tricarbonylbis(cyclohexylisocyanid)[(2*E*)-1-ethoxy-3-dimethylamino-3-

phenylpropenyliden]chrom [(*E*)-9a] durch Thermolyse bzw. Photolyse von (*E*)-3a und **4**.

(*E*)-8a im NMR-Versuch: Von einer Mischung aus 39.5 mg (0.10 mmol) (*E*)-3a und 10.9 mg (0.10 mmol) Cyclohexylisocyanid (**4**) in 1 ml C₆D₆ und Hexamethylbenzol als internem Standard wird anhand eines ¹H-NMR-Spektrums das Äquivalenz-Verhältnis ermittelt. Man erhält nach 3 h, 50 °C (*E*)-3a/(*E*)-8a = 2:1 (laut Integration der OCH₂-Signale); nach 8 h, 50 °C liegen >80% an (*E*)-8a vor. Die Umwandlung läßt sich auch anhand von IR-Spektren im ν(C≡O)-Bereich verfolgen.

(*E*)-8a präparativ: 395 mg (1.00 mmol) (*E*)-3a und 109 mg (1.00 mmol) Cyclohexylisocyanid (**4**) in 3 ml trockenem Toluol werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 8 h auf 50 °C erwärmt. In Abständen von ca. 2 h wird jeweils kurz entlüftet (Vorsicht: Kohlenmonoxid!). Man erhält eine dunkelrote Lösung, in der laut IR-Spektrum im ν(C≡O)-Bereich kein (*E*)-3 enthalten ist. Man dampft nun ein, nimmt in 5 ml Petrolether auf und gewinnt bei –15 °C dunkelrote kugelförmige Kristalle von **8a** [400 mg, 84%, Schmp. 78 °C, R_f = 0.2 in Petrolether/Dichlormethan (2:1)].

(*E*)-9a durch Photolyse: 395 mg (1.00 mmol) (*E*)-3a und 218 mg (2.00 mmol) Cyclohexylisocyanid in 20 ml trockenem Ether in einem verschraubbaren Duran-Glasrohr (2 × 20 cm) werden in einem Rayonet-Photoreaktor 2 h bei λ = 300 nm bestrahlt. Anhand von DC-Tests oder IR-Spektren im ν(C≡O)-Bereich läßt sich der Fortgang der Reaktion kontrollieren. Man arbeitet wie oben angegeben auf und erhält **9a** [490 mg, 88%, hellrote flache Kristalle, Schmp. 88 °C, R_f = 0.4 in Petrolether/Dichlormethan (2:1)] neben wenig **8a**. Die Kristalle von (*E*)-8a und (*E*)-9a lassen sich durch Chromatographie an Kieselgel nur schlecht, mechanisch jedoch leicht voneinander trennen. Die Mutterlauge enthält geringe Anteile an **5** und **6a**.

(*E*)-8a und (*E*)-9a durch Thermolyse: 395 mg (1.00 mmol) (*E*)-3a und 218 mg (2.00 mmol) Cyclohexylisocyanid in 3 ml trockenem Toluol werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 2 h auf 80 °C erwärmt. Der Reaktionsverlauf wird anhand von DC-Tests oder IR-Spektren im ν(C≡O)-Bereich verfolgt. Man erhält (*E*)-8a und (*E*)-9a in etwa gleichen Anteilen, neben wenig **5** und **6a**; Aufarbeitung wie oben.

(*E*)-8a: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.30 und 6.90 (3 und 2H, je m, Ph), 7.15 (1H, s, 2-H), 4.80 (2H, q, OCH₂), 3.05 (1H, m, CHN von Cyclohexyl), 2.25 (6H, s, br., NMe₂), 1.60 und 1.30 (6 und 4H, je m, br., Cyclohexyl), 0.80 (3H, t, CH₃ von Et). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ = 309.4 (Cr=C), 228.9, 227.3 (br.), 224.5 (br.), 222.2 [Cr(CO)₄], 182.0 (C≡N), 151.4 (C_q, C-3), 138.8 (C_q, *i*-C von Ph), 129.0, 128.8 und 128.4 (1, 2 und 2C, je CH von Ph), 119.8 (CH, C-2), 72.9 (OCH₂), 54.3 (CHN von Cyclohexyl), 40.7 (2C, br., NMe₂), 33.9, 26.1 und 23.5 (2, 2 und 1C, je CH₂ von Cyclohexyl), 14.8 (CH₃ von Et). – IR (Hexan); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (%): 2112.0 (20) [ν(C≡N)], 1994.3 (50), 1916.8 (70), 1899.8 (100) [ν(C≡O)]. – MS (70 eV); *m/z* (%): 476 (20) [M⁺], 448 (20), 420 (20), 392 (15), 364 (20), 311 (20), 255 (60), 227 (50), 199 (30), 184 (60), 158 (70), 115 (100). – C₂₄H₂₈CrN₂O₅ (476.5): ber. C 60.50, H 5.92, N 5.88; gef. C 60.31, H 5.72, N 5.94.

(*E*)-9a: ¹H-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 7.30 und 7.00 (3 und 2H, je m, Ph), 6.80 (1H, s, 2-H), 4.50 (2H, q, br., OCH₂), 3.45 (2H, m, 2 CHN von Cyclohexyl), 2.60 (6H, s, br., NMe₂), 1.65–1.45 und 1.30 (12 und 8H, je m, br., 2 Cyclohexyl), 0.55 (3H, t, CH₃ von Et). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ = 320.2 (Cr=C), 234.0 und 227.1 [1 und 2, Cr(CO)₃], 178.7 (C≡N), 147.6 (C_q, C-3), 139.5 (C_q, *i*-C von Ph), 129.1, 128.8 und 128.4 (1, 2 und 2C, je CH von Ph), 120.9 (CH, C-2), 72.3 (OCH₂), 54.0 (CHN von Cyclohexyl), 40.7 (2C, br., NMe₂), 34.0, 33.7, 26.3, 26.1 und 23.6 (2, 2, 2, 2 und 2C je CH₂ von Cyclohexyl), 15.0 (CH₃ von Et). – IR (Hexan); [cm⁻¹] (%): 2108

(20) [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$], 1929.2 (50), 1874.8 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV); m/z (%): 557 (20) [M^+], 529 (20), 501 (30), 463 (40), 379 (40), 338 (30), 310 (40), 270 (100). — $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{CrN}_3\text{O}_4$ (557.7); ber. C 64.62, H 7.05, N 7.53; gef. C 64.43, H 6.92, N 7.72.

1-Cyclohexylamino-4-dimethylamino-2-ethoxynaphthalin (**6a**) und Pentacarbonyl(cyclohexylisocyanid)chrom (**5**): Man versetzt 395 mg (1.00 mmol) (*E*)-**3a** in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß mit 327 mg (3.00 mmol) Cyclohexylisocyanid (**4**) und erwärmt unter Rühren 3–5 h auf 90°C. Dabei wird die Lösung zunächst dunkelrot. Anhand von DC-Tests lassen sich die roten Komplexe **8a** und **9a** [$R_f = 0.4$ in Petrolether/Dichlormethan (2:1)] nachweisen. Bei längerer Reaktionsdauer wird die Lösung dunkelbraun und enthält dann nur noch geringe Anteile an (*E*)-**8a** und (*E*)-**9a**, dafür aber den farblosen und unpolaren Komplex **5** [$R_f = 0.80$ in Petrolether/Dichlormethan (4:1), charakteristisch brauner Rand nach Behandlung mit Iod-Dämpfen, identifiziert durch DC-Vergleich mit authentischem Material und IR-Spektrum (Hexan); $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ (%): 2158.0 (10) [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$], 2062.7 (20), 1958.7 (100), 1928.5 (10) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]] und **6a** ($R_f = 0.2$ in Dichlormethan). Man chromatographiert an Kieselgel (Säule 10 × 2 cm) mit Petrolether/Dichlormethan (2:1) und erhält nach einem Vorlauf von ca. 280 mg (93%) farblosem **5** (DC-Vergleich mit authentischem Material) mit Dichlormethan/Ether (1:2) eine blaßgelbe Fraktion mit **6a** (250 mg, 85%). Alternativ zur Chromatographie läßt sich **6a** besonders einfach durch Extraktion mit H_3PO_4 isolieren. Dazu rührt man ca. 15 min mit 1 ml sirupöser Phosphorsäure und dekantiert die organische Phase mit **5**, wäscht zweimal mit je 1 ml Toluol und neutralisiert die wäßrige Phase vorsichtig mit Natronlauge, wobei sich **6a** abscheidet und mit Ether aufgenommen werden kann. — $^1\text{H-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 8.20$ und 8.15 (je 1 H, je d, je $^3J = 8$ Hz, 5- und 8-H), 7.32 und 7.22 (je 1 H, je dd, je $^3J = 8$ und 7 Hz, 6- und 7-H), 6.78 (1 H, s, 3-H), 3.88 (2H, OCH_2), 3.70 (1 H, s, br., NH), 3.10 (1 H, m, CHN von Cyclohexyl), 2.70 (6H, s, NMe_2), 1.95, 1.65, 1.50 und 1.20 (2, 2, 1 und 3H, CH_2 von Cyclohexyl), 1.25 (3H, t, CH_3 von Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 147.2$ (C_q , C-2), 146.0 (C_q , C-4), 130.4 und 127.0 (je C_q , C-9 und -10), 125.4 (C_q , C-1), 124.8, 124.0, 123.6, 122.5 (je CH, C-5 bis -8), 103.8 (CH, C-3), 64.2 (OCH_2), 57.3 (CHN von Cyclohexyl), 44.8 (NMe_2), 34.4, 25.9 und 25.1 (2, 1 und 2C von Cyclohexyl), 14.8 (CH_3 von Et). — IR (Film); $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$: 3339.9 [$\nu(\text{N-H})$]. — MS (70 eV); m/z (%): 312 (100) [M^+], 283 (80) [$\text{M}^+ - \text{Et}$], 255 (70), 229 (60), 173 (100). — $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$ (312.5); ber. C 76.88, H 9.03, N 8.97; gef. C 77.00, H 9.20, N 9.20.

1-Cyclohexylamino-2-ethoxy-4-{1-[(2*S*)-2-hydroxymethylpyrrolidinyl]naphthalin (**6b**) und **5**: 451 mg (1.00 mmol) (*E*)-**3b** werden wie oben mit 436 mg (4.00 mmol) **4** bei 90°C (5 h) umgesetzt und ergeben **5** (275 mg, s.o.) und **6b** (265 mg, 72%, gelbliches Öl, $R_f = 0.2$ in Dichlormethan). — $^1\text{H-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 8.11$ und 8.07 (je 1 H, je d, je $^3J = 8$ Hz, 5- und 8-H), 7.29 und 7.21 (je 1 H, je dd, je $^3J = 8$ und 7 Hz, 6- und 7-H), 6.89 (1 H, s, 3-H), 3.89 (2H, m, diastereotope 2- OCH_2), 3.65 (1 H, s, br., NH), 3.61 (1 H, dddd, $^3J = 6.8, 6.8, 4.0, 3.0$ Hz, 2'-H von Pyrrolidin), 3.58 und 2.80 (je 1 H, je ddd, AB-System, $^2J = 9.5$ Hz, je $^3J = 6.8$ und 7.0, 5'- H_2 von Pyrrolidin), 3.42 und 3.31 (je 1 H, je dd, AB-System, $^2J = 10.8$ Hz, $^3J = 4.0$ bzw. 3.0, 2'- CH_2O von Pyrrolidin), 3.06 (1 H, m, CHN von Cyclohexyl), 1.95, 1.65, 1.50 und 1.20 (2, 2, 1 und 3H, CH_2 von Cyclohexyl), 1.90–1.70 (4H, m, 3'- und 4'- H_2 von Pyrrolidin), 1.25 (3H, t, CH_3 von Et), OH-Signal wurde nicht lokalisiert. — $^{13}\text{C-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 147.9$ (C_q , C-2), 141.6 (C_q , C-4), 130.8 und 128.3 (je C_q , C-9 und -10), 128.7 (C_q , C-1), 125.8, 124.5, 124.3, 123.7 (je CH, C-5 bis -8), 106.2 (CH, C-3), 65.3 (2- OCH_2), 63.2 (2'- CH_2O), 62.8 (CH, C-2' von Pyrrolidin), 58.2 (CHN von Cyclohexyl), 57.6 (CH_2 , C-5' von Pyrrolidin), 35.5, 27.1 und 25.1 (1, 2 und 2C, je CH_2 von Cyclohexyl), 28.7 und 27.1 (je CH_2 , C-3' und -4' von

Pyrrolidin), 16.0 (CH_3 von Et). — IR (Film); $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$: 3350 (br.) [$\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{O-H})$]. — MS (70 eV); m/z (%): 368 (80) [M^+], 339 (40) [$\text{M}^+ - \text{Et}$], 337 (80) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$], 311 (40), 285 (60), 229 (40), 212 (50), 52 (100). — $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ (368.5); ber. C 74.96, H 8.75, N 7.60; gef. C 74.80, H 8.96, N 7.80.

1-Cyclohexylamino-2-ethoxy-4-{(2-hydroxy-1-methyl-2-phenylethyl)methylamino]naphthalin (**6c**) und **5**: 515 mg (1.00 mmol) (*E*)-**3c** werden wie oben mit 436 mg (4.00 mmol) **4** bei 90°C (5 h) umgesetzt und ergeben **5** (285 mg, s.o.) und **6c** (380 mg, 74%, gelbliches Öl, $R_f = 0.2$ in Dichlormethan). — $^1\text{H-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 8.80$ und 8.30 (je 1 H, je d, je $^3J = 8.4$ Hz, 5- und 8-H), 7.28 und 7.03 (je 1 H, je dd, je $^3J = 8.4$ und 7 Hz, 6- und 7-H), 7.20–7.12 (5H, m, Ph), 6.93 (1 H, s, 3-H), 5.00 (1 H, d, br., $^3J = 2.7$ Hz, PhCHO), 3.90 (2H, m, diastereotope 2- OCH_2), 3.60 (1 H, s, br., NH), 3.40 (1 H, dq, $^3J = 2.7$ und 6.6 Hz, MeCHN), 3.10 (1 H, m, CHN von Cyclohexyl), 2.80 (3H, s, NCH_3), 1.95, 1.65, 1.50 und 1.20 (2, 2, 1 und 3H, CH_2 von Cyclohexyl), 1.15 (3H, t, CH_3 von Et), 0.95 (3H, d, $^3J = 6.6$ Hz, CH_2CHN), OH-Signal wurde nicht lokalisiert. — $^{13}\text{C-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 147.7$ (C_q , C-2), 144.7 (C_q , C-4), 143.5 (C_q , i-C von Ph), 130.8 und 127.3 (je C_q , C-9 und -10), 127.8 (C_q , C-1), 128.5 (2C, 127.2, 126.4 (2C), 126.3, 125.8, 124.6, 124.2, 124.0 (je CH, C-5 bis -8 und Ph), 109.0 (CH, C-3), 74.1 (CH von PhCHN), 65.3 (2- OCH_2), 65.0 (CH von MeCHN), 58.2 (CHN von Cyclohexyl), 40.2 (NCH_3), 35.2, 27.0 und 26.2 (1, 2 und 2C, je CH_2 von Cyclohexyl), 15.9 (CH_3 von Et), 11.2 (CHCH_3). — IR (Film); $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$: 3388 cm^{-1} (br.) [$\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{O-H})$]. — MS (70 eV); m/z (%): 432 (20) [M^+], 325 (100) [$\text{M}^+ - \text{PhCHOH}$], 295 (60), 281 (40), 267 (40), 200 (40), 185 (40), 172 (50), 159 (60), 144 (60). — $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$ (432.6); ber. C 77.74, H 8.39, N 6.48; gef. C 77.98, H 8.67, N 6.35.

1-Cyclohexylamino-4-tert-butylmethylamino-2-ethoxynaphthalin (**6d**) und Pentacarbonyl(cyclohexylisocyanid)chrom (**5**): „Eintopf-Reaktion“: Zu 350 mg (1.00 mmol) **1** in 2 ml trockenem Toluol gibt man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß unter Rühren 87.0 mg (1.00 mmol) tert-Butylmethylamin. Anhand von DC-Tests wird gezeigt, daß **1** nach wenigen s vollständig umgesetzt ist. Man erwärmt mit 327 mg (3.00 mmol) Cyclohexylisocyanid (**4**) unter Rühren 15 h auf 90°C und erhält eine grünliche Lösung. Diese wird an Kieselgel rasch chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Mit Petrolether/Dichlormethan eluiert man einen Vorlauf aus **5** (s.o.) sowie eine geringe Menge einer leuchtend gelben und einer bräunlichen Verbindung, die verworfen wurden. Anschließend erhält man mit Dichlormethan eine hellgelbe Zone mit **6d** [$R_f = 0.2$ in Petrolether/Dichlormethan (1:1), wird beim Anfärben mit Iod charakteristisch braun, 286 mg, 81%, farblose Kristalle, Schmp. 79°C (aus Petrolether)]. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 8.80$ und 8.55 (je 1 H, je d, je $^3J = 8$ Hz, 5- und 8-H), 7.32 und 7.20 (je 1 H, je dd, je $^3J = 8$ und 7 Hz, 6- und 7-H), 7.10 (1 H, s, 3-H), 3.90 (2H, OCH_2), 3.70 (1 H, s, br., NH), 3.30 (1 H, m, CHN von Cyclohexyl), 2.87 (6H, s, NCH_3), 2.10, 1.65, 1.50 und 1.20 (2, 2, 1 und 3H, CH_2 von Cyclohexyl), 1.25 (3H, t, CH_3 von Et), 1.20 (9H, s, CMe_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 147.6$ (C_q , C-2), 144.2 (C_q , C-4), 131.8 und 130.6 (je C_q , C-9 und -10), 126.7 (C_q , C-1), 126.2, 125.8, 124.0, 123.7 (je CH, C-5 bis -8), 113.5 (CH, C-3), 65.1 (OCH_2), 58.0 (CHN von Cyclohexyl), 55.7 (C_q von tBu), 38.1 (NCH_3), 35.2, 26.6 und 25.8 (2, 1 und 2C, je CH_2 von Cyclohexyl), 27.2 (3 CH_3 von tBu), 15.5 (CH_3 von Et). — GC/IR; $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$: 3341.0 [$\nu(\text{N-H})$]. — MS (70 eV); m/z (%): 354 (30) [M^+], 297 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 215 (80) [297 - C_6H_{10}]. — $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}$ (354.6); ber. C 77.92, H 9.67, N 7.90; gef. C 78.00, H 9.65, N 7.88.

^[1] 63. Mitteilung: R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 421–427.

^[2] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672–673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 644–645.

- [3] Auflistung von Synthesen: [3a] W. D. Wulff, W. E. Bauda, R. W. Kaesler, P. J. Lankford, R. A. Miller, C. K. Murray, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3642–3659. — [3b] K. H. Dötz, M. Popall, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 665–672.
- [4] [4a] K. H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhof, H. Lorenz, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2033–2038. — [4b] P.-C. Tang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1132–1133. — [4c] Übersicht: K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie Weinheim, **1983**. — [4d] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573–594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587–608. — [4e] W. D. Wulff, *Adv. Met. Org. Chem.* **1988**, *1*, 209–393.
- [5] B. L. Balzer, M. Cazanoue, M. Sabat, M. G. Finn, *Organometallics* **1992**, *11*, 1759–1761.
- [6] R. Aumann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1861–1864.
- [7] C. A. Merlic, D. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7418–7419.
- [8] [8a] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3801–3811. — [8b] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 213–218. — [8c] C. A. Merlic, E. E. Burns, D. Xu, S. Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8722–8724.
- [9] [9a] R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 954–962. — [9b] R. Aumann, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 900–901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 879–880. — [9c] C. G. Kreiter, R. Aumann, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1223–1227. — [9d] R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3141–3149.
- [10] [10a] E. O. Fischer, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, C47–C52. — [10b] E. O. Fischer, H. J. Kalder, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 57–64. — [10c] M. Deutsch, R. Lackmann, F. Stein, A. de Meijere, *Synlett* **1991**, *28*, 367–389. — [10d] M. Deutsch, F. Stein, R. Lackmann, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2051–2065.
- [11] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 611–620.
- [12] Übersicht: [12a] R. Aumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1512–1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1456–1467. — [12b] R. Aumann, in *Organometallics in Organic Synthesis* (Hrsg.: H. tom Dieck, A. de Meijere), Springer Verlag, Berlin, **1987**, S. 69–84. — [12c] R. Aumann, *NATO ASI Ser., Ser. C* **1989**, *269*, 211–231. — [12d] R. Aumann, P. Hinterding, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1847–1852.
- [13] R. Aumann, J. Schröder, C. Krüger, R. Goddard, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 185–197.
- [14] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1139–1145.
- [15] R. Aumann, E. Kuckert, C. Krüger, R. Goddard, K. Angermund, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1475–1478.
- [16] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1739–1743.
- [17] R. Aumann, C. Krüger, R. Goddard, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1627–1633.
- [18] R. Aumann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1141–1145.

[65/93]