

Organische Synthesen mit Übergangsmetall-Komplexen, 66^[1]

2-Aminopyrrole durch Metathese von (β -Aminovinyl)carben-Chrom- und -Wolfram-Komplexen mit Isocyaniden

Rudolf Aumann

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

Eingegangen am 25. Mai 1993

Key Words: Pyrroles, 2-amino-3-ethoxy / Ketenimines by metathesis of carbene complexes with isocyanides / Carbene complexes / Chromium, (aminovinyl)carbene complexes / Tungsten, (aminovinyl)carbene complexes

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 66^[1]. – 2-Aminopyrroles by Metathesis of (β -Aminovinyl)carbene Complexes of Chromium and Tungsten with Isocyanides

(β -Aminovinyl)carbene complexes $L_nM=C(OEt)-CH=C(Ph)-NHR$ (**Z**)-**3a–d** [$L_nM = (CO)_5Cr, (CO)_5W$; $R = Ph, iPr, CH_2Ph$] react with two equivalents of isocyanides R^1-NC **5** ($R = c-C_6H_{11}, t-C_4H_9$) to give 2-amino-3-ethoxypyrroles **7a–e** and isocyanide complexes $L_nM(R^1-NC)$ **6**. The reaction involves the formation of ketenimine complexes by metathesis. These are

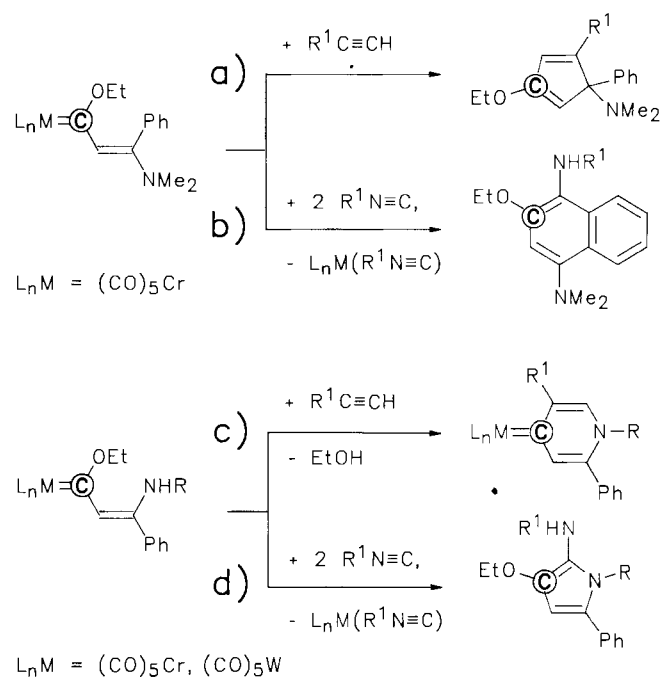
key intermediates. The pyrroles **7** are easily oxidized by air to give amidines $PhN(R^1NH)C-C(OEt)=CH-COPh$ **9** ($R = c-C_6H_{11}, t-C_4H_9$). **7a** forms a Michael adduct **10a** as well as a Diels-Alder adduct **11a** with *N*-phenylmaleimide. A 1-amino-2-ethoxybenzene **12a** is obtained from **11a** by elimination of aniline.

Fischer-Carbenkomplexe werden in letzter Zeit immer häufiger als Synthesebausteine verwendet^[2], da sie leicht zugänglich sind und die $M=C$ -Doppelbindung als funktionelle Gruppe Transformationen ermöglicht, die im Repertoire „klassischer“ Synthese-Verfahren noch nicht enthalten sind. Die systematische Erforschung solcher Reaktionen steht u.E. gegenwärtig noch fast am Anfang. Selbst bei so bekannten und häufig angewandten Beispielen wie den Templat-Reaktionen von Aryl- und Alkenylcarben-Komplexen mit Alkinen zeichnet sich neuerdings ab, daß diese abhängig vom Substitutionsmuster jeweils sehr unterschiedlich verlaufen: unter 1,4-Dioxybenzo-Anellierung (sog. Dötz-Reaktion^[3]), unter 2-Oxybenzo-Anellierung^[4] oder 2-Amino-1-oxybenzo-Anellierung^[5], unter Bildung von Inden-Derivaten^[6], hochsubstituierten Cyclopentadienen^[7,8] [Schema 1, a)], Cyclopenta[*b*]pyranen^[9] oder Pyridinium-Salzen bzw. Pyridinen^[10] über 4(1*H*)-Pyridinyliden-Komplexe [Schema 1, c)].

Noch breiter als bei den Umsetzungen mit Alkinen ist die Produkt-Palette der Reaktionen von Aryl- und Alkenylcarben-Komplexen mit Isocyaniden^[27]. Diesen als Schlüsselreaktion gemeinsam ist die Bildung von Ketenimin-Komplexen durch Insertion der Isocyanid-Einheit in die $M=C$ -Bindung des Carbenkomplexes. Von Ketenimin-Komplexen läßt sich eine reichhaltige Chemie ableiten (Übersicht^[27,11]). Wir berichteten in diesem Zusammenhang kürzlich über Studien zur Darstellung von 1,4-Diaminoaromaten durch Cyclisierung von (β -Aminostyryl)ketenimininen, die aus (*E*-konfigurierten (β -Aminostyryl)carben-Chromkomplexen mit Isocyaniden erzeugt wurden [Schema 1, b)]^[11]. Mit dieser Reaktion ist es jetzt erstmals möglich, aus Carbenkom-

plexen auch Stickstoff-analoge „Dötz-Produkte“ herzustellen.

Schema 1. Carbocyclische und N-heterocyclische Fünf- und Sechsringe durch Kondensation von (β -Aminovinyl)carben-Komplexen von Chrom und Wolfram mit Alkinen bzw. mit Isocyaniden



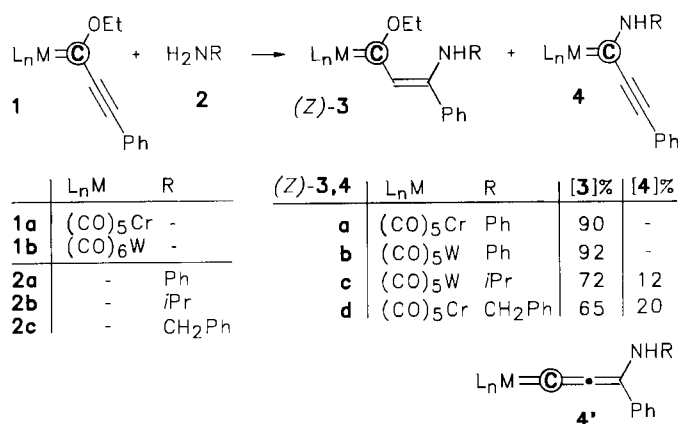
Die Reaktion verläuft nur dann wie angegeben, wenn die Komplexliganden die (*E*)-Konfiguration aufweisen; (*Z*)-kon-

figurierte [β -(NH)Aminovinyl]carben-Komplexe liefern mit Isocyaniden keine Naphthalinderivate, sondern 2-Aminopyrrole [Schema 1, d)], worüber wir nachfolgend berichten.

(β -Aminostyryl)carben-Komplexe (Z)-3

(β -Aminostyryl)carben-Komplexe (Z)-3 erhält man leicht isomerenrein, da die (Z)-Konfiguration durch eine Wasserstoff-Brücke zwischen OEt- und C=C(NH)-Funktion stabilisiert wird^[12]. Es gibt mehrere Möglichkeiten^[13] zur Darstellung solcher Verbindungen; davon besonders geeignet sind die Kondensation von Ethoxy(methyl)carben-Komplexen mit sekundären Amiden^[12] und die Addition primärer Amine an Alkynylcarben-Komplexe^[13].

Schema 2. Darstellung von (Z)-3 durch Addition primärer Amine an Alkynylcarben-Komplexe 1 von Chrom und Wolfram



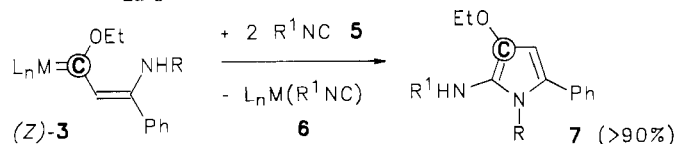
Die Komplexe (Z)-3a–d wurden durch 3-Addition von 2a–c an die Alkynylcarben-Komplexe 1a, b bei 20°C mit 65–92% Ausbeute erhalten^[13] (Schema 2). Als Nebenprodukte entstehen dabei Amino(alkynyl)carben-Komplexe 4 durch 1-Substitution; deren Anteil liegt bei aliphatischen Aminen deutlich höher als bei aromatischen Aminen^[13]. Die Bildung von Allenyliden-Komplexen 4' [z. B. durch 3,1-Substitution oder durch nachträgliche Eliminierung von Ethanol aus den (3-Aminovinyl)carben-Komplexen] wurde in diesem Zusammenhang nicht beobachtet^[14].

Cyclisierung von (Z)-3 mit Isocyaniden

(β -Aminostyryl)carben-Komplexe (Z)-3a–d reagieren mit zwei Äquivalenten Isocyanid 5a, b. Bei der Umsetzung erfolgt eine deutliche Farbaufhellung von Rot nach Gelb, wobei 2-Amino-3-ethoxypyrrrole 7a–e und Isocyanid-Komplexe 6a–d gebildet werden (Schema 3). Die Chromverbindungen 3a, d reagieren schon ab 60°C, die Wolframverbindungen 3b, c jedoch erst ab 80°C mit merklicher Geschwindigkeit. Man kann die Reaktion in C₆D₆ anhand von ¹H-NMR-Spektren verfolgen (besonders gut bei den Wolfram-Komplexen) und auf diese Weise rasch die optimalen Reaktionsbedingungen ermitteln. Die Umsetzung ist bei 60 bzw. 80°C nach 2 h abgeschlossen und führt recht einheitlich zu 7 und 6. Laut Integration mit Hexamethylbenzol als internem Standard erhält man 7 mit über 90% Ausbeute. Zur

vollständigen Umsetzung der Wolfram-Komplexe ist ein kleiner Überschuß an 5 erforderlich, um Verlust durch Polymerisation auszugleichen, die vor allem bei Verwendung von „gealtertem“ Isocyanid zu verzeichnen sind. Die Reaktion muß so gesteuert werden, daß ein (eventuell auch lokaler, durch unzureichende Durchmischung entstehender) Unterschub an 5 vermieden wird, da sich andernfalls der thermische Zerfall von (Z)-3 zu Enolethern 8^[4] als Nebenreaktion störend bemerkbar macht.

Schema 3. Cyclisierung von (Z)-3 mit Isocyaniden 5 zu 2-Amino-3-ethoxypyrrolen 7 sowie thermischer Zerfall von (Z)-3 zu 8

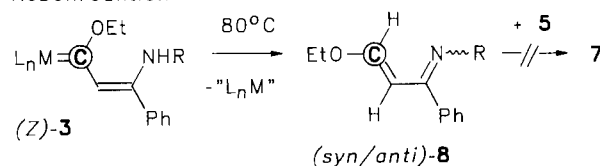


	L_nM	R ¹	R	R ¹	[a] (M=Cr)	[b] (M=W)
5a	-	Cy	7a	Ph	2h, 60°C	2h, 80°C
5b	-	tBu	7b	Ph	2h, 60°C	2h, 80°C
6a	(CO) ₅ Cr	Cy	7c	iPr	-	6h, 80°C
6b	(CO) ₅ W	Cy	7d	iPr	-	6h, 80°C
6c	(CO) ₅ Cr	tBu	7e	CH ₂ Ph	6h, 60°C	-
6d	(CO) ₅ W	tBu				

[a] Darst. aus Cr-Komplexen (Z)-3a,d;

[b] Darst. aus W-Komplexen (Z)-3b,c

Nebenreaktion:



Die 2-Aminopyrrole 7a–e sind thermisch bis mindestens 90°C stabil, erweisen sich jedoch als sehr oxidationsempfindlich und werden bei Luftwirkung unter Ringöffnung rasch zu Amidinen 9 (Schema 6) oxidiert. Beim Versuch, sie durch Chromatographie an Kieselgel von den Isocyanid-Komplexen 6 abzutrennen, hydrolysieren sie. Auch gelingt ihre Isolierung durch fraktionierende Kristallisation aus Petrolether nur unvollständig, so daß man 7 nach Möglichkeit im Gemisch mit 6 für weitere Umsetzungen verwendet.

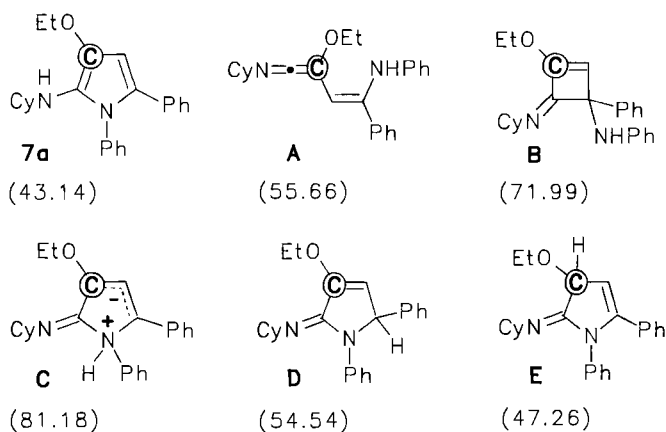
2-Aminopyrrole 7

a) Spektroskopie und AM1-Rechnungen

Die Konstitution von 7 wurde anhand von NMR-Spektren ermittelt. Letztere weisen verbreiterte NH-Signale auf (in C₆D₆, $\delta = 2.50 - 2.85$), die bei 7a, c eine Dublett-Struktur durch ³J-Kopplung mit dem Methinproton des Cyclohexylrests zeigen. Die chemischen Verschiebungen der NH-Signale liegen bei 7a–e in einem deutlich engeren Intervall als bei (Z)-3a–d [in C₆D₆, $\delta = \text{ca. } 10.5$ (R = Aryl); $\delta = \text{ca. } 9.0$ (R = Alkyl)], da ausschließlich NH(Alkyl)-, nicht jedoch auch NH(Aryl)-Gruppen wie im Ausgangsmaterial (Z)-3a, b vorhanden sind. Offensichtlich wird beim Ringschluß der Wasserstoff von der β -NH-Funktion in (Z)-3 auf den Stickstoff des Reaktionspartners Isocyanid übertragen. Die starke Hochfeldverschiebung der NH-Signale zeigt, daß in 7 keine stark polarisierten C=C(NH)-Einheiten vorliegen [wie im

Ausgangsmaterial (*Z*)-**3** oder in einem intermediär gebildeten Ketenimin **A** (Schema 4 bzw. 5)]; die Hochfeldverschiebung wird durch den Anisotropie-Effekt der *N*-Phenylgruppe verstärkt, da die NH-Bindung aus sterischen Gründen sich nahezu senkrecht zum Pyrrolring einstellt, ebenso wie die *N*-Phenylgruppe, und daher über der Phenylgruppe liegt.

Schema 4. Vergleich von ΔH_f° -Werten aus AM1-Rechnungen am 2-Aminopyrrol **7a** und den Isomeren **A–E**



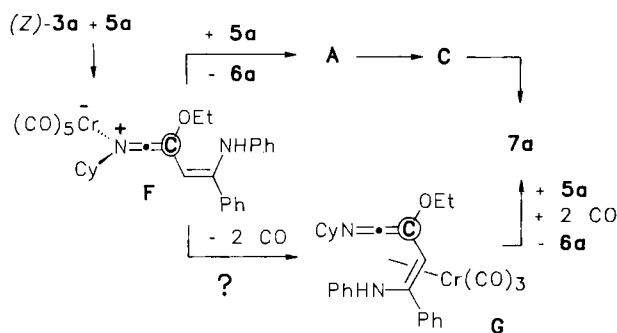
in Klammern: ΔH_f° [kcal/mol] laut AM1-Rechnungen

Für die 2-Aminopyrrol-Struktur **7** spricht auch ein Vergleich von ΔH_f° -Werten aus AM1-Rechnungen^[15] der Strukturen **7a** (43.14 kcal/mol) und den Isomeren **A** (55.66 kcal/mol), **B** (71.99 kcal/mol), **C** (81.18 kcal/mol), **D** (54.54 kcal/mol) und **E** (47.26 kcal/mol). Demnach ist die Aminoform **7a** stabiler als die Iminoformen **D**^[16] bzw. **E**, das Ketenimin **A** und das Cyclobutenimin **B** (Schema 4). Die angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf die stabilsten Konformationen.

b) Bildungsweise

Wir gehen davon aus, daß bei der Umsetzung von (*Z*)-**3** mit **5** zunächst ein Ketenimin-Komplex **F** entsteht (Schema 5). Da die Umsetzung nur dann vollständig verläuft, wenn **5** in zweifach molaren Mengen eingesetzt wird, wobei gleichzeitig Isocyanid-Komplexe **6** gebildet werden, nehmen wir

Schema 5. Überlegungen zur Bildungsweise von **7** durch Cyclisierung des (*C*-Vinyl)ketenimins **A** über ein Azomethin-Ylid **C** bzw. über **F** und einen π -Komplex **G**

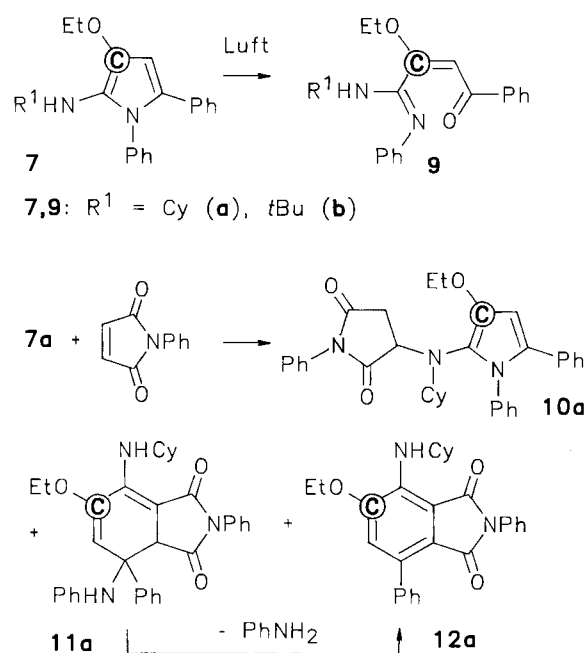


an, daß aus **F** ein Ketenimin **A** freigesetzt wird. **A** könnte sich anschließend über ein Azomethin-Ylid **C** in ein 2-Aminopyrrol **7** umwandeln, zumal laut AM1-Rechnungen die Differenz zwischen den ΔH_f° -Werten von **A** und **C** nur 25.52 kcal/mol beträgt. Andererseits wäre auch denkbar, daß aus **F** durch Eliminierung von CO ein π -Komplex **G** entsteht (vgl. dazu Lit.^[17]), der dann bei Einwirkung von **5** durch eine katalysierte intramolekulare Wasserstoff-Übertragung **7** liefert.

c) Derivate

Von **7a, b** wurden die Verbindungen **9–12** (Schema 6) abgeleitet, um das Vorliegen einer 2-Aminopyrrol-Einheit auch durch chemische Reaktionen zu untermauern.

Schema 6. Luft-Oxidation von **7a, b** unter Bildung von Amidinen **9** sowie Addukte **10–12** von *N*-Phenylmaleimid an **7a**



2-Aminopyrrole (Übersicht Lit.^[18]) lassen sich generell leicht oxidieren. Dies sollte insbesondere auch für die (bisher unbekannt) elektronenreichen 2-Amino-3-ethoxypyrrole **7** gelten. Lösungen von **7a, b** (und **6**, s.o.) absorbieren erwartungsgemäß rasch Luftsauerstoff. Dabei wird regiospezifisch die (*C*-5)–*N*-Bindung des Pyrrolrings gespalten und ein Sauerstoffatom in das Molekül eingebaut. Es bilden sich farblose Amidine **9a, b**, die kristallin isoliert (61 bzw. 71% Ausbeute) und spektroskopisch charakterisiert wurden.

Als weitere Derivate von **7** wurden Addukte mit *N*-Phenylmaleimid hergestellt. Entsprechend der Ladungsverteilung in **7a** (AM1-Rechnungen, s.o.), erwartet man die Addition von Elektrophilen bevorzugt am exocyclischen Stickstoffatom. Demnach könnte *N*-Phenylmaleimid sowohl als Elektrophil an der NH-Bindung als auch als Dienophil am Pyrrolring angreifen. Lösungen von **7a** (und **6a**) bilden mit *N*-Phenylmaleimid sogar drei Addukte: farbloses **10a** (durch Michael-Addition der NH-Funktion), farbloses **11a** und

leuchtend gelbes **12a** [durch Diels-Alder-Addition der Pyrroleinheit mit nachfolgender Spaltung einer bzw. zweier C–N(Ph)-Bindungen]. Diese wurden durch fraktionierende Kristallisation bzw. durch Chromatographie an Kieselgel getrennt und spektroskopisch analysiert.

Die Darstellung von 2-Aminopyrrolen **7** aus vinylogenen Aminocarben-Komplexen (**Z**)-**3** und Isocyaniden **5** hat ein Pendant in der Gewinnung von 3-Pyrrolin-2-onen aus Aminocarben-Komplexen und Alkinen^[17,19]. Dabei wird die Cyclisierung durch Einbau von Kohlenmonoxid aus der Ligandensphäre des Metallkomplexes erreicht. Im Unterschied zu den 2-Aminopyrrolen ist die 2-Hydroxypyrrol-Form weniger stabil als die tautomere Pyrrolinon-Form^[16].

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Ich danke Frau B. 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. – Petrolätherfraktion 40–50°C. – Darstellung von **3a** nach Lit.^[13]

Pentacarbonyl[1-ethoxy-3-phenyl-3-(phenylamino)-(Z)-2-propenyliden]wolfram [(Z)-3b]: 4.84 g (10.00 mmol) **1b** in 3 ml trockenem Ether werden bei 20°C in einem 25-ml-Zentrifugenglas portionsweise mit 0.93 g (10.00 mmol) Anilin in 2 ml trockenem Ether versetzt. Die Reaktion ist leicht exotherm. Man verdünnt mit 15 ml Petroläther und sammelt nach 3 h/20°C die orangen Kristalle von (**Z**)-**3b**, wäscht zweimal mit je 2 ml Petroläther und trocknet (20°C, 15 Torr). Ausb. 5.33 g (92%), R_F = 0.5 in Petroläther/Dichlormethan (4:1). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 10.35 (1 H, s breit, NH); 7.25, 6.96 und 6.87 (2:1:2 H; „d“, „t“, „t“, C₆H₅); 7.00 (1 H, s, 2-H); 6.81, 6.75 und 6.45 (2:1:2 H; „t“, „t“, „d“, NC₆H₅); 4.50 (2 H, q, ³J = 7 Hz, OCH₂), 0.90 (3 H, t, CH₃, Et). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 278.1 (W=C); 204.1, 200.2 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)₅], 151.6 (C-3); 138.6, 135.0 (je *i*-C, C₆H₅ und NC₆H₅); 130.7, 129.5, 129.3, 129.1, 125.8, 125.2 [1:2:2:2:1:2, C-2 bis C-6 von C₆H₅ und NC₆H₅], 123.2 (C-2), 77.4 (OCH₂), 15.8 (CH₃, Et). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): 2059.0 (35), 1934.3 (80), 1926.9 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 3313 [ν(N–H)]. – MS (70 eV), ¹⁸⁴W, *m/z* (%): 575 (12) [M⁺], 547 (12), 519 (8), 491 (10), 463 (12), 435 (38), 105 (100). – C₂₂H₁₇NO₆W (575.2): ber. C 45.94, H 2.98, N 2.43; gef. C 46.10, H 3.01, N 2.50.

Pentacarbonyl[1-ethoxy-3-phenyl-3-(isopropylamino)-(Z)-2-propenyliden]wolfram [(Z)-3c]: 2.42 g (5.00 mmol) **1b** werden bei 20°C in einem 25-ml-Zentrifugenglas portionsweise mit 0.30 g (5.00 mmol) Isopropylamin (**2b**) in 5 ml trockenem Ether versetzt. Die Reaktion ist leicht exotherm und führt zu einem Gemisch aus (**Z**)-**3c** (1.94 g, 72%, gelbe Kristalle, R_F = 0.5 in Petroläther/Dichlormethan 4:1, Schmp. 102°C aus Dichlormethan/Petroläther 1:20 bei –78°C) und **4c** (0.30 g, 12%, rote Kristalle, R_F = 0.5 in Petroläther/Dichlormethan 4:1, Schmp. 75°C), das sich durch fraktionierende Kristallisation aus Petroläther bei –78°C trennen läßt.

(**Z**)-**3c**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.25 (1 H, d breit, NH), 7.40–7.20 (5 H, C₆H₅), 6.20 (1 H, s, 2-H), 4.65 (2 H, q, ³J = 7 Hz, OCH₂), 3.60 (1 H, m, CHMe₂), 1.60 (3 H, t, CH₃, Et), 1.20 (6 H, d, 2 CH₃, *i*Pr). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 268.2 (W=C); 204.0, 199.6 [1:4, *trans*- und

cis-CO, W(CO)₅], 157.7 (C-3); 135.0 (*i*-C, C₆H₅), 130.2, 129.0, 127.4 (1:2:2, C₆H₅), 122.0 (C-2), 76.5 (OCH₂), 47.8 (NCHMe₂), 24.2 (2 CH₃, *i*Pr), 15.8 (CH₃, Et). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): 2059.0 (35), 1967.2 (8), 1925.2 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 3325 [ν(N–H)]. – MS (70 eV), ¹⁸⁴W, *m/z* (%): 541 (12) [M⁺], 513 (12), 485 (8), 457 (30), 399 (60), 372 (60), 202 (80), 174 (90), 103 (100). – C₁₉H₁₉NO₆W (541.2): ber. C 42.17, H 3.54, N 2.59; gef. C 42.33, H 3.57, N 2.54.

4c: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.43 (1 H, s breit, NH), 7.55 und 7.40 (2:3 H, „d“ und m, C₆H₅), 4.45 (1 H, m, CHMe₂), 1.38 (6 H, d, 2 CH₃, *i*Pr). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 229.3 (W=C); 204.1, 199.3 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)₅], 129.1 (*i*-C, C₆H₅); 132.5, 131.0, 129.0 (2:1:2, je CH, C₆H₅), 122.1 (C-3), 92.0 (C-2), 55.3 (CHMe₂), 21.5 (2 CH₃, *i*Pr). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): 2170.9 (5) [ν(C≡C)], 2062.9 (25), 1973.2 (5), 1935.2 (100) [ν(C≡O)]. – MS (70 eV), ¹⁸⁴W, *m/z* (%): 495 (12) [M⁺], 467 (8), 439 (40), 411 (25), 383 (60), 355 (80) [M⁺ – 5 CO], 324 (60), 263 (50), 55 (100). – C₁₇H₁₃NO₃W (495.2): ber. C 41.24, H 2.65, N 2.83; gef. C 40.85, H 2.96, N 2.86.

[3-(Benzylamino)-1-ethoxy-3-phenyl-(Z)-2-propenyliden]pentacarbonylchrom [(Z)-3d]: Darstellung wie unter Lit.^[13] angegeben; abweichend davon wurden jedoch neben 65% gelbem (**Z**)-**3d** ca. 20% **4d** (rote Kristalle) durch fraktionierende Kristallisation isoliert. **4d**: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 8.88 (1 H, s, NH), 7.60 und 7.20 (2:8 H; „d“, m; 2 C₆H₅), 4.50 (2 H, d, CH₂Ph). – IR (Hexan/Film), cm⁻¹ (%): 2167.6 (5) [ν(C≡C)]; 2055.9 (40), 1979.1 (5), 1946.1 (100), 1925.8 [ν(C≡O)].

2-(Cyclohexylamino)-3-ethoxy-1,5-diphenylpyrrol (7a) und Pentacarbonyl(cyclohexylisocyanid)chrom (6a) bzw. -wolfram (6b): 44.3 mg (0.10 mmol) (**Z**)-**3a** [bzw. 57.5 mg (0.10 mmol) **3b**] und 21.8 mg (0.20 mmol) Cyclohexylisocyanid (**5a**) in 1 ml C₆D₆ werden mit einer kleinen Menge Hexamethylbenzol als internem Standard in einem luftdicht verschraubbaren 2-ml-Glasgefäß 2 h auf 60°C (bzw. 2 h, 80°C) erwärmt. Es entstehen gelbe Lösungen, deren ¹H-NMR-Spektren die glatte Umwandlung von (**Z**)-**3a** bzw. (**Z**)-**3b** in **7a** unter Abspaltung von **6a** bzw. **6b** (nachgewiesen durch DC-Vergleich mit authentischem Material) anzeigen. Zur präparativen Gewinnung von **7a** werden 443 mg (1.00 mmol) (**Z**)-**3a** [575 mg (1.00 mmol) (**Z**)-**3b**] in 3 ml trockenem Toluol in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß mit 218 mg (2.00 mmol) Cyclohexylisocyanid (**5a**) 2 h auf 80°C erwärmt. **3a** reagiert mit **5a** bereits bei 20°C (*T*_{1/2} = ca. 6 h). Lösungen von **7a** sind jedoch thermisch beständig und zeigen nach 17 h/90°C noch keine Veränderung. **7a** wird an Luft rasch oxidiert. – **7a**: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.25 und 7.15 (je 2 H, je „d“, je *o*-H, 2 Ph), 7.05 und 7.01 (je 2 H, je „t“, je *m*-H, 2 Ph), 6.95 und 6.93 (je 1 H, je „t“, je *p*-H, 2 Ph), 6.31 (1 H, s, 4-H), 3.95 (2 H, q, OCH₂), 3.00 (1 H, quint, CHN von **6b**), 2.85 (1 H, m breit, CHN), 2.85 (1 H, d breit, NH), 1.85 (2 H, „d“), 1.60–1.00 (30 H, m, Cy), 1.30 (3 H, t, CH₃, Et). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 139.4, 138.2 und 134.5 (je Cq; *i*-C von 5-Ph, *i*-C von NPh, C-3), 126.2 und 125.8 (je Cq, C-2 und -5); 129.4, 128.9, 128.5, 127.9, 127.1, 125.6 (2:2:2:2:1:1, je CH, 2 Ph); 99.6 (CH, C-4), 67.2 (OCH₂), 51.7 (CHN); 32.9, 26.4, 25.3, 23.0, 22.8 (je CH₂, Cy); 15.9 (CH₃, Et).

2-(tert-Butylamino)-3-ethoxy-1,5-diphenylpyrrol (7b) und 6c bzw. 6d: 443 mg (1.00 mmol) (**Z**)-**3a** und 166 mg (2.00 mmol) *tert*-Butylisocyanid (**5b**) in 3 ml Cyclohexan werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 2 h auf 60°C erwärmt und liefern (laut ¹H-NMR-Spektrum) ausschließlich **7b** und **6c** (identifiziert durch DC-Vergleich mit authentischem Material). Entsprechend entstehen aus 577 mg (1.00 mmol) (**Z**)-**3b** und 166 mg (2.00 mmol) **5b** bei 80°C in 2 h ausschließlich **7b** und **6d**. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.23 und 7.11 (je 2 H, je „d“, je *o*-H, 2 Ph), 7.01 und 6.98 (je 2 H, je „t“, je *m*-H, 2 Ph), 6.95 und 6.93 (je 1 H, je „t“, je *p*-H, 2 Ph), 6.31 (1 H, s, 4-H), 3.95 (2 H, q, 3-OCH₂), 2.60 (1 H, s breit, NH), 1.32

(3H, t, CH₃, Et), 0.99 (9H, s, 3 CH₃, *t*-C₄H₉), 0.95 [Restprotonen von **5b**, 3 Linien, ³J(¹⁴N, ¹H) = 2.2 Hz], 0.77 (9H, s breit, *t*-C₄H₉ von **6c**). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = {217.8 und 215.7 [Cr(CO)₅ von **6c**]; 167.2 und 158.4 (CN—R von **6c** bzw. **5b**); 141.9, 139.4 und 134.7 (je Cq; *i*-C von 5-Ph, *i*-C von NPh, =COEt); 128.7 und 126.7 (je Cq, C-2 und -5); 130.1, 129.9, 128.7, 128.1, 125.9, 123.0 (2:2:2:2:1:1, je CH, 2 Ph); 98.6 (CH, C-4), 66.4 (OCH₂), 54.3 (Cq, *t*Bu); 30.9 (3 CH₃, *t*Bu), [30.7 und 30.4, je CH₃, *t*Bu von **5b** und **6c**], 15.7 (CH₃, Et).

2-(Cyclohexylamino)-3-ethoxy-1-isopropyl-5-phenylpyrrol (**7c**) und **6b**: 54.1 mg (0.10 mmol) (*Z*)-**3c** und 21.8 mg (0.20 mmol) Cyclohexylisocyanid (**5a**) in 1 ml C₆D₆ werden in einem luftdicht verschraubbaren 2-ml-Glasgefäß 6 h auf 80 °C erwärmt und liefern (laut ¹H-NMR-Spektrum) ausschließlich **7c** und **6b** (identifiziert durch DC-Vergleich mit authentischem Material). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.40, 7.30 und 7.10 (2:2:1; „d“, „t“, „d“; C₆H₅), 6.05 (1H, s, 4-H), 4.80 (1H, sept, CHMe₂), 3.95 (2H, q, OCH₂), 3.30 (1H, m, CHN), [2.95 (1H, m, CHN von **6b**), 2.55 (1H, d breit, NH); 2.05, 1.80–1.05 (2:16H, je m, 2 Cyclohexyl)], 1.35 (6H, d, 2 CH₃, *i*Pr), 1.30 (3H, t, CH₃, Et). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = {200.2 und 195.8 [1:4, W(CO)₅ von **6b**]; 157.4 (CN—R von **6b**); 140.3, 136.0 (je Cq; =COEt und *i*-C von 5-Ph); 135.0, 131.2, 127.1 (2:2:1, C₆H₅); 129.6 und 121.5 (je Cq, C-2 und -5); 98.0 (CH, C-4), 66.2 (OCH₂), 58.8 (CHN), 48.3 (NCHMe₂), 32.8, 26.4, 25.4, 23.1, 22.9 (je CH₂, Cy), 23.3 (2 CH₃, *i*Pr), 15.5 (CH₃, Et).

2-(*tert*-Butylamino)-3-ethoxy-1-isopropyl-5-phenylpyrrol (**7d**) und **6d**: 541 mg (1.00 mmol) (*Z*)-**3c** und 166 mg (2.00 mmol) *tert*-Butylisocyanid (**5b**) in 3 ml Cyclohexan werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 6 h auf 80 °C erwärmt und liefern (laut ¹H-NMR-Spektrum) ausschließlich **7d** und **6d** (identifiziert durch DC-Vergleich mit authentischem Material). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.40 und 7.10 (2:3, je m, C₆H₅), 5.95 (1H, s, 4-H), 4.80 (1H, sept, CHMe₂), 3.90 (2H, q, OCH₂), 2.50 (1H, s breit, NH), 1.30 (9H, s, 3 CH₃, *t*-C₄H₉), 1.25 (3H, t, CH₃, Et), [0.77 (9H, s breit, *t*-C₄H₉ von **6c**)]. — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = {200.2 und 195.1 [1:4, W(CO)₅ von **6d**]; 158.4 (CN—R von **6d**); 140.2, 135.9 (je Cq; =COEt und *i*-C von 5-Ph); 129.5, 128.5, 126.2 (2:2:1, C₆H₅); 126.9 und 123.3 (je Cq, C-2 und -5); 98.7 (CH, C-4), 76.3 (CHMe₂), 66.0 (OCH₂), 54.1 (Cq, *t*Bu), 47.3 (NCHMe₂), 30.9 (3 CH₃, *t*Bu), [30.4, je CH₃, *t*Bu von **6d**], 15.7 (CH₃, Et).

1-Benzyl-2-(*tert*-butylamino)-3-ethoxy-5-phenylpyrrol (**7e**) und **6c**: 45.7 mg (0.10 mmol) (*Z*)-**3d** und 16.6 mg (0.20 mmol) *tert*-Butylisocyanid (**5b**) in 1 ml C₆D₆ werden in einem luftdicht verschraubbaren 2-ml-Glasgefäß 6 h auf 60 °C erwärmt und liefern (laut ¹H-NMR-Spektrum) ausschließlich **7e** und **6c** (identifiziert durch DC-Vergleich mit authentischem Material). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.40 und 7.10 (2:3, je m, C₆H₅), 6.10 (1H, s, 4-H), 5.20 (2H, s, CH₂Ph), 3.90 (2H, q, OCH₂), 2.50 (1H, s breit, NH), 1.35 (3H, t, CH₃, Et), 1.30 (9H, s, 3 CH₃, *t*-C₄H₉), [0.77 (9H, s breit, *t*-C₄H₉ von **6c**)]. — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = {217.8 und 215.7 [Cr(CO)₅ von **6c**]; 167.2 und 158.4 (CN—R von **6c** bzw. **5b**); 142.0, 141.5, 135.2 (je Cq; *i*-C von 5-Ph, *i*-C von CH₂Ph, OEt); 128.0 und 122.6 (je Cq, C-2 und -5); 130.0, 129.0, 128.8, 128.4, 126.0, 125.1 (2:2:2:2:1:1, je CH, 2 Ph); 98.0 (CH, C-4), 66.2 (OCH₂), 54.5 (Cq, *t*Bu), 47.5 (CH₂Ph); 30.9 (3 CH₃, *t*Bu), [30.7 und 30.4, je CH₃, *t*Bu von **5b** und **6c**], 15.5 (CH₃, Et).

2-[Cyclohexyl(2,5-dioxo-1-phenylpyrrolidin-3-yl)amino]-3-ethoxy-1,5-diphenylpyrrol (**10a**), 3-(Cyclohexylamino)-4-ethoxy-1,6-dihydro-6,*N*-diphenyl-6-(phenylamino)phthalimid (**11a**) und 3-(Cyclohexylamino)-4-ethoxy-6,*N*-diphenylphthalimid (**12a**): 443 mg (1.00 mmol) (*Z*)-**3a** und 218 mg (2.00 mmol) Cyclohexylisocyanid (**5a**) in 3 ml trockenem Ether werden in einem luftdicht verschraub-

baren 5-ml-Glasgefäß 2 h auf 60 °C (!) erwärmt und liefern **7a** und **6a** (s.o.). Zur Mischung gibt man 173 mg (1.00 mmol) *N*-Phenylmaleimid, wobei auf sorgfältigen Luftausschluß geachtet wird. Es entsteht eine klare Lösung, aus der sich beim Erwärmen (16 h, 60 °C) farblose Kristalle von **10a** abscheiden (150 mg, 28%). Man zentrifugiert und erhält bei –15 °C nach wenigen Stunden farblose Kristalle von **11a** (230 mg, 43%). Die Mutterlauge enthält neben **5a** leuchtend gelbes **12a**, das durch Chromatographie an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm, Dichlormethan/Petrolether 1:1) abgetrennt wird.

10a: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.80 und 7.48 (je 2H, je „d“, je *o*-H, 1-Ph und 5-Ph); 7.30 und 7.20 (je 2H, je „t“, je *m*-H, 1-Ph und 5-Ph); 7.08 und 7.01 (je 1H, je „t“, je *p*-H, 1-Ph und 5-Ph); 6.82, 6.54 und 6.45 (2:1:2H; „t“, „t“, „d“, NPh); 5.89 (1H, s, 4-H), 3.70 und 1.65 (je 1H, je dd, ²J = 18 Hz, ³J = 9 bzw. 7, diastereotope CH₂CO), 3.40 (1H, m, CHN, Cyclohexyl), 3.30 und 3.20 (je 1H, je m, diastereotope OCH₂), 1.70 (1H, dd, ³J = 9 und 7 Hz, CH-CO); 1.90, 1.60, 1.40, 1.10, 1.00 (1:3:3:2:1H, Cyclohexyl), 0.83 (3H, t, CH₃, Et). — MS (70 eV), *m/z* (%): 533 (40) [M⁺], 440 (80) [M⁺ – C₆H₁₁], 397 (100) [440 – C₂H₃O⁺], 358 (40), 341 (50), 322 (30), 286 (50), 222 (60), 180 (50), 173 (50) [PhNCOCH=CHCO⁺], 93 (100) [C₆H₇N⁺]. — C₃₄H₃₅N₃O₃ (533.7): ber. C 76.52, H 6.61, N 7.87; gef. C 76.22, H 6.59, N 7.87.

11a: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.25 und 7.15 (3:2H, je m, 6-C₆H₅), 7.10 und 6.80 (3:2H, je m, 6-NC₆H₅); 6.93, 6.60 und 6.35 (2:1:2H; „t“, „t“, „d“; NHC₆H₅); 5.80 (1H, s, 5-H), 5.60 (1H, s breit NHcy), 4.05 (1H, s, NHPh), 3.95 (2H, m, diastereotope OCH₂), 3.80 (1H, s breit, CHN, Cy); 2.00, 1.70, 1.60, 1.20 (2:2:1:5H, Cy); 1.30 (3H, q, CH₃Et). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 178.2 und 174.9 (je C=O), 153.2 und 144.7 (je *i*-C, NPh), 136.5 (*i*-C, Ph); 132.4, 129.4, 129.1 (je Cq, C-2 bis C-4); 129.1, 129.0, 128.4, 128.0, 126.7, 125.9, 117.8, 115.6 (4:2:2:2:1:1:1:2, je CH, z.T. dynamisch verbreitert, 3 Ph); 107.2 (CH, dynamisch verbreitert, C-5), 64.5 (OCH₂), 62.5 (Cq, dynamisch verbreitert, C-6), 50.6 (CH, dynamisch verbreitert, CHN, Cy); 53.9, 25.7, 24.5 (2:2:1, je CH₂, dynamisch verbreitert, Cy); 14.3 (CH₃, Et). — IR (Diffuse Reflexion), cm⁻¹: 3388 [ν(N–H)], 1737 und 1675 [ν(C=O)], 1631 und 1584 [ν(C=C)].

12a: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.30 und 7.20 (2:8H, je m, 2 C₆H₅), 4.00 (2H, q, OCH₂), 3.40 (1H, s breit, NH), 1.90, 1.70, 1.40, 1.23 (2:2:3:3H, Cyclohexyl), 1.30 (3H, t, CH₃, Et). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 168.2 und 165.2 (je C=O), 151.9 (=C–O), 137.3 und 136.0 (je *i*-C, NPh und C-Ph); 131.0, 130.6, 126.9, 125.7 (je Cq, C-1 bis C-4); 128.2, 128.1, 127.8, 126.8, 125.8, 125.7 (2:2:1:2:1:2 C, je CH, 2 Ph); 117.9 (CH, C-5), 63.8 (OCH₂), 52.4 (CHN); 33.7, 24.7, 23.6 (2:2:1, je CH₂, Cyclohexyl); 13.7 (CH₃). — IR (Diffuse Reflexion), cm⁻¹: 3339 [ν(N–H)], 1750 und 1696 [ν(C=O)].

N-Cyclohexyl-4-oxo-4,*N'*-diphenyl-2-butenamidin (**9a**): 443 mg (1.00 mmol) (*Z*)-**3a** und 218 mg (2.00 mmol) Cyclohexylisocyanid (**5a**) in 3 ml trockenem Ether werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 2 h auf 60 °C (!) erwärmt und liefern dabei **7a** und **6a**. Man verdünnt mit 50 ml Petrolether und läßt das Lösungsmittel in einem flachen Gefäß an Luft verdampfen. Nach 24 h wird der Rückstand in 3 ml Dichlormethan (vollständig) aufgenommen. Man versetzt mit 5 ml Ether und entfernt eine kleine Menge eines flockigen Niederschlags durch Zentrifugieren. Aus der Lösung kristallisiert **9a** (230 mg, 61%). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.90, 7.60, 7.40, 7.00, 6.80 (2:1:2:2:3H; „d“, „t“, „t“, „d“, m, 2 C₆H₅); 5.90 (1H, s, OC=CH), 4.30 (1H, s breit, NH), 3.80 (1H, m, CHN), 3.70 (2H, q, OCH₂), 2.20, 1.60, 1.50, 1.20, 1.10 (2:2:1:3:2H, je m, Cyclohexyl), 1.12 (3H, t, CH₃, Et). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 188.8 (Cq, PhC=O), 168.2 (Cq, NC=N), 152.5 (Cq, =C–O), 151.3 (Cq, *i*-C, NPh), 139.2 (Cq, *i*-C, CPh); 132.5, 128.6, 128.3, 128.1, 122.3 (1:2:3:2:2, je CH, 2 Ph); 100.7 (CH, OC=CH), 65.4 (OCH₂), 50.0 (CHN); 32.9, 26.1, 25.1 (2:2:1, je CH₂, Cyclohexyl), 14.1 (CH₃,

Et). — IR (Diffuse Reflexion), cm^{-1} (%): 3419 [$\nu(\text{N—H})$], 1662 (50) [$\nu(\text{C=O})$], 1633 (70) und 1582 (100) [$\nu(\text{NC=N})$]. — MS (70 eV), m/z (%): 376 (30) [M^+], 347 (20), 293 (30), 265 (40), 250 (40) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$], 219 (30), 147 (60), 119 (80) [$\text{H}_2\text{N—CNPh}^+$], 105 (80) [PhCO^+], 98 (80), 77 (100), 105 (90) [PhCO^+], 77 (100). — $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (376.5): ber. C 76.57, H 7.50, N 7.44; gef. C 76.01, H 7.50, N 7.64.

N-tert-Butyl-4-oxo-4,N'-diphenyl-2-butenamidin (9b): 443 mg (1.00 mmol) **3a** und 166 mg (2.00 mmol) *tert*-Butylisocyanid (**5b**) in 3 ml trockenem Ether werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 2 h auf 60°C (!) erwärmt und liefern **7b** und **6c**. Man verdünnt mit 50 ml Petrolether und läßt das Lösungsmittel in einem flachen Gefäß an Luft verdampfen. Nach 24 h wird der Rückstand in 3 ml Dichlormethan (vollständig) aufgenommen. Man versetzt mit 5 ml Ether und entfernt durch rasches Zentrifugieren eine kleine Menge eines flockigen Niederschlags. Aus der Lösung kristallisiert **9b** (250 mg, 71%). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.90, 7.10, 6.80$ (2:7:1 H; „d“, m, „t“, 2 C_6H_5); 5.80 (1 H, s, OC=CH), 4.20 (1 H, s breit, NH), 3.20 (2 H, q, OCH_2), 1.60 (9 H, s, 3 CH_3), *t*Bu), 0.82 (3 H, t, CH_3 , Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 188.2$ (Cq, PhC=O), 165.1 (Cq, NC=N), 152.1 (Cq, *i*-C, NPh), 151.4 (Cq, $=\text{C—O}$), 139.8 (Cq, *i*-C, CPh); 132.5, 129.1, 128.9, 128.4, 122.5, 122.0 (1:2:2:2:2:1, je CH, 2 Ph); 100.6 (CH, OC=CH), 65.1 (OCH_2), 52.5 (Cq, *t*Bu), 28.8 (3 CH_3 , *t*Bu), 14.1 (CH_3 , Et). — IR (Diffuse Reflexion), cm^{-1} (%): 3422 und 3233 (je 5) [$\nu(\text{N—H})$], 1663 (50) [$\nu(\text{C=O})$], 1638 (70) und 1579 (100) [$\nu(\text{NC=N})$]. — MS (70 eV), m/z (%): 350 (30) [M^+], 334 (20), 305 (20), 293 (25) [$\text{M}^+ - \text{CMe}_3$], 249 (30), 249 (50), 202 (60), 119 (100) [$\text{H}_2\text{N—CNPh}^+$], 105 (90) [PhCO^+], 77 (100). — $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (350.5): ber. C 75.40, H 7.48, N 7.99; gef. C 74.90, H 7.50, N 7.64.

[1] 65. Mitteilung: R. Aumann, P. Hinterding, C. Krüger, R. Goddard, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

[2] [2a] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH,

- Weinheim, 1983. — [2b] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* 1984, 96, 573–594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 587–608. — [2d] L. S. Hegeudus, *Pure Appl. Chem.* 1990, 62, 691–698, und die zitierte Literatur. — [2e] W. D. Wulff, *Adv. Met. Org. Chem.* 1988, 1, 209–393. — [2f] R. Aumann, *Angew. Chem.* 1988, 100, 1512–1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 1456–1467.
- [3] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* 1975, 87, 672–673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1975, 14, 644–645.
- [4] R. Aumann, *Chem. Ber.* 1992, 125, 1861–1864.
- [5] C. A. Merlic, D. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 7418–7419.
- [6] A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 5915–5918.
- [7] R. Aumann, H. Heinlein, M. Dartmann, B. Krebs, *Chem. Ber.* 1991, 124, 2343–2347.
- [8] M. Duetsch, R. Lackmann, F. Stein, A. de Meijere, *Synlett*, 1991, 324–326.
- [9] F. Stein, M. Duetsch, R. Lackmann, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1669–1671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1658–1661.
- [10] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* 1992, 125, 2765–2772.
- [11] R. Aumann, *Chem. Ber.* 1993, 126, 1867–1872.
- [12] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* 1990, 123, 2047–2051.
- [13] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* 1993, 126, 421–427.
- [14] [14a] M. Duetsch, F. Stein, R. Lackmann, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 1992, 125, 2051–2065. — [14b] Übersicht: M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* 1983, 22, 59–128. — [14c] E. O. Fischer, H.-J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler, G. Huttner, *Angew. Chem.* 1976, 88, 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1976, 15, 623. — [14d] H. Berke, *Angew. Chem.* 1976, 88, 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1976, 15, 623.
- [15] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3902–3909.
- [16] N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. J. Harget, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 2929; M. J. S. Dewar, T. Morita, *ibid.* 1969, 91, 796.
- [17] [17a] E. Chelain, R. Goumont, L. Hamon, A. Parlier, M. Rudler, H. Rudler, J.-C. Daran, J. Vaissermann, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 8088–8098; B. Denise, R. Goumont, A. Parlier, H. Rudler, J.-C. Daran, J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.* 1989, 377, 89.
- [18] Übersicht: G. Cirrincione, A. M. Almerico, E. Aiello, G. Dattolo in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyrroles II* (Hrsg.: E. Taylor), J. Wiley, N.Y., 1992, S. 299–523.
- [19] K.-H. Dötz, R. Weber, *Chem. Ber.* 1991, 124, 1635–1638.

[159/93]