

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 69^[1]**[2-(Acylamino)ethenyl]ketenimine aus [2-(Acylamino)ethenyl]carben-Komplexen sowie deren Ringschluß-Metathese zu Pyrrolen oder deren Elektrocyclisierung zu 1,4-Diaminonaphthalinen[☆]**Rudolf Aumann^{*a}, Beate Jasper^a, Richard Goddard^b und Carl Krüger^bOrganisch-Chemisches Institut der Universität Münster^a,
Orléans-Ring 23, D-48149 MünsterMax-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr

Eingegangen am 7. Oktober 1993

Key Words: [2-(Acylamino)ethenyl]carbene complexes / Aminocarben complexes of chromium and tungsten / Ketene imines, 2-(acylamino)ethenyl / Pyrroles, synthesis by ring-closing metathesis / 1,4-Diaminonaphthalenes, synthesis by electrocyclization**Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 69^[1]. – 2-(Acylamino)ethenyl Ketene Imines from [2-(Acylamino)ethenyl]carbene Complexes and their Ring-Closing Metathesis to Pyrroles or Electrocyclization to 1,4-Diaminonaphthalenes^{*}**

[2-(Acylamino)ethenyl]carbene complexes $L_nM=C(OEt)-CH=CPh-[N(COR)Ph]$ **5** [$L_nM = (CO)_5Cr, (CO)_5W$; R = $C_6H_5, pMeOC_6H_4, pNO_2C_6H_4, OtBu$] are obtained by *N*-acylation of [2-(amino)ethenyl]carbene complexes $L_nM=C(OEt)-CH=CPh(NHPh)$ (**Z**)-**3** in 72–90% chemical yields with high stereoselectivity. The reaction of (*Z*)- or (*E*)-**5** with two equivalents of isocyanides RNC **6** (R = cC_6H_{11}, tBu) at 20°C gives the isocyanide complexes $L_nM(RNC)$ **9** and the

[2-(acylamino)ethenyl]ketene imines $RN=C=C(OEt)-CH=CPh[N(COR)Ph]$ **8** (>95% yields) with configurational retention at the C=C(N) bond. Thermolysis of (*Z*)-**8** (20–80°C) provides an efficient route to pyrroles **11** (90–95%) by a ring-closing metathesis with elimination of isocyanates **10**, while the thermolysis of (*E*)-**8**, e.g. (*E*)-**8g**, at 20°C leads to the formation of 1,4-diaminonaphthalenes, e.g. **12g** (>95% yield), by an electrocyclic ring closure.

Wir berichten über ein einfaches Verfahren zur Darstellung von (*Z*)- und (*E*)-2-(Acylamino)ethenyl-Ketenimininen durch Liganden-Abspaltung aus [2-(Acylamino)ethenyl]carben-Komplexen mit Isocyaniden. Aus diesen lassen sich (abhängig von deren Konfiguration) Pyrrole durch Ringschluß-Metathese (unter Abspaltung von Isocyanaten) oder 1,4-Diaminonaphthaline durch Elektrocyclisierung ableiten (Schema 1). (Elektronenarme) [2-(Acylamino)ethenyl]carben-Komplexe sind in zwei Stufen aus Alkynylcarben-Komplexen [$L_nM = (CO)_5Cr, (CO)_5W$] zugänglich.

Ethenylketenimine

Ethenylketenimine sind wegen ihrer Multifunktionalität als Synthese-Bausteine von Interesse. Sie liefern z.B. 1-Amino-2-ethoxyaromaten durch [4 + 2]-Cycloaddition von Dienophilen^[2,3] oder cyclisieren zu 4,5-Dihydropyrrolyliden-Komplexen oder Pyrrolen (X = OEt, Y = H)^[2]. Man erhält Ethenylketenimine unter neutralen und sehr milden Bedingungen (20°C) in einem „Instant-Verfahren“ durch Liganden-Abspaltung aus Ethenylcarben-Komplexen mit Isocyaniden^[4] (Schema 2).

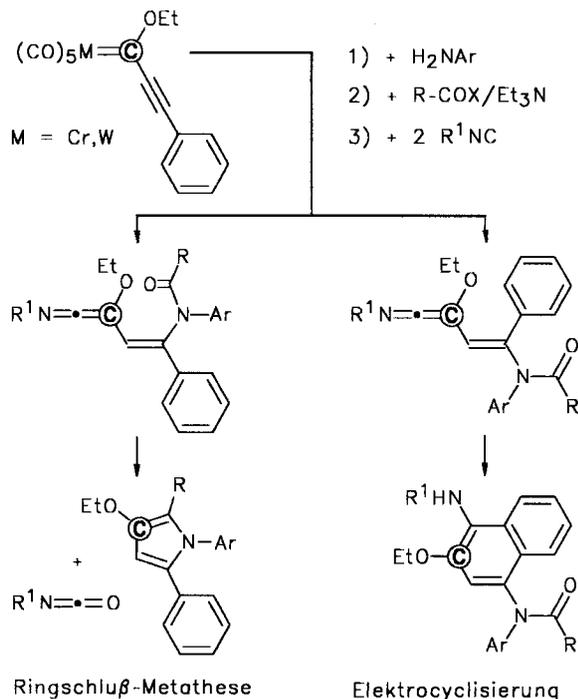
Die Reaktivität von Ethenylketenimininen hängt vor allem von den beiden Schlüssel-Substituenten X und Y ab. Erfolgt deren Anknüpfung über Sauerstoff- oder Stickstoffatome,

so weisen die Ethenylketenimine zwei elektronenreiche Doppelbindungen und graduell verschieden reagierende Carbonyläquivalente auf. Speziell solche Verbindungen sind aus Fischer-Carbenkomplexen besonders leicht zugänglich und genügen somit auch den in dieser Hinsicht an einen „nützlichen“ Synthese-Baustein zu stellenden Anforderungen.

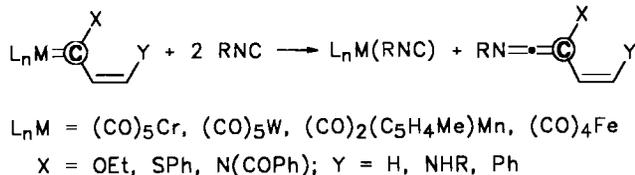
Die Reaktivität von Ethenylketenimininen wird auch durch deren Stereochemie stark beeinflusst. Letztere läßt sich bereits in der Ethenylcarben-Vorstufe festlegen, aus der Ethenylketenimine mit zwei Äquivalenten Isocyanid unter Konfigurationserhaltung freigesetzt werden. Man erhält auf diesem Weg z.B. stereospezifisch (*E*)- und (*Z*)-[β -(Amino)styryl]ketenimine, von denen erstere (X = OEt, Y = Ph, Schema 2) zu 1,4-Diamino-2-ethoxynaphthalinen^[7], letztere (X = OEt, Y = NHR) hingegen zu 2-Aminopyrrolen^[8] cyclisieren.

M=C-Bindungen von (elektronenreichen) Aminocarben-Komplexen sind generell weniger reaktiv als die von Alkoxycarben-Komplexen. Dies gilt sowohl für 1-Aminocarben-Komplexe als auch für die vinylogenen [2-(Amino)ethenyl]carben-Komplexe, von denen Chrom- und Wolfram-Derivate z.B. Isocyanide in der Regel erst bei 50–80°C^[7,8] inserieren. Eine erhebliche Reaktivitätssteigerung der M=C-

Schema 1. Alkynylcarben-Komplexe, primäre Amine, Säurechloride und Isocyanide als Bausteine für Pyrrole und Naphthaline



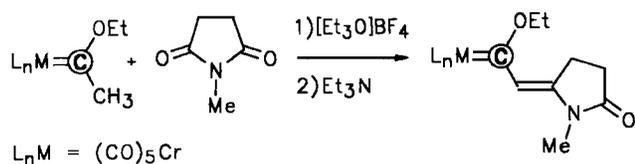
Schema 2. „Instant-Verfahren“ zur Gewinnung von Ethenylketenimininen durch Umsetzung von Ethenylcarben-Komplexen $[L_nM = (CO)_5Cr, (CO)_5W, (CO)_2C_5H_5Mn; X = OEt^{[4]}, SPh^{[5]}, N(COPh)^{[6]}]$ mit Isocyaniden



Bindung erreicht man durch *N*-Acylierung von [2-(Amino)ethenyl]carben- zu [2-(Acylamino)ethenyl]carben-Komplexen. Sie folgt demselben Trend, der bei der *N*-Acylierung von 1-Aminocarben-Komplexen beobachtet wird^[9–12]. Insertionsreaktionen von Isocyaniden in die $M=C$ -Bindung von 1-(Acylamino)carben-Komplexen treten schon unter recht milden Bedingungen ein und liefern 4,5-Dihydropyrrolyliden-Komplexe^[2]. Gleiches gilt für die Insertion von Alkinen, die zu Pyrrol-Derivaten und 3-Hydroxypyridinen^[13] führt.

Da (elektronenarme) [2-(Acylamino)ethenyl]carben-Komplexe^[13b,14] bisher nur vereinzelt erhalten wurden, beschreiben wir hier zunächst deren Darstellung.

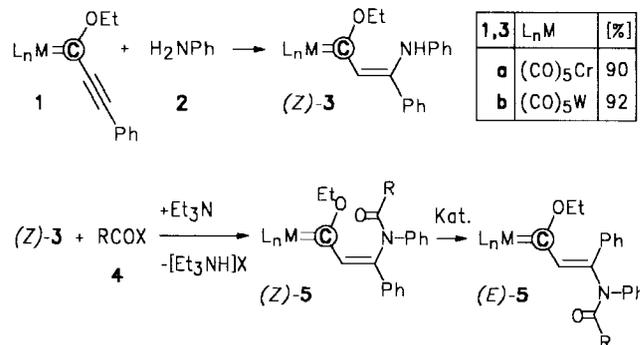
Schema 3. Darstellung von (*E*)-[2-(Acylamino)ethenyl]carben-Komplexen durch Kondensation von Methylcarben-Chromkomplexen mit Imiden unter Einwirkung von $[Et_3O]BF_4/Et_3N$



[*Z*]-2-(Acylamino)ethenyl]carben-Komplexe 5

[2-(Acylamino)ethenyl]carben-Komplexe lassen sich im Einstufen-Verfahren durch Kondensation von Methylcarben-Komplexen mit Imiden durch $[Et_3O]BF_4/Et_3N$ gewinnen^[15] (Schema 3). Ebenso wie bei den gleichartig verlaufenden Kondensationen von Lactamen^[15] entstehen dabei stereochemisch einheitlich [2-(Acylamino)ethenyl]carben-Komplexe mit (*E*)-konfigurierten $C=C(N)$ -Bindungen.

Schema 4. Darstellung von (*Z*)-[2-(NH)-Ethenyl]carben-Komplexen 3 durch Addition primärer (aromatischer) Amine an Alkynylcarben-Komplexe 1 sowie deren *N*-Acylierung zu 5 unter (weitgehender) Konfigurationserhaltung



4	R	X
a	C_6H_5	Cl
b	$pNO_2C_6H_4$	Cl
c	$pMeOC_6H_4$	Cl
d	<i>t</i> BuO	<i>t</i> BuO

5	L_nM	R	<i>Z</i> : <i>E</i>	[%]
a	$(CO)_5Cr$	C_6H_5	>20	90
b	$(CO)_5Cr$	$pNO_2C_6H_4$	4:1	74
c	$(CO)_5Cr$	$pMeOC_6H_4$	5:1	85
d	$(CO)_5Cr$	<i>t</i> BuO	4:1	80
e	$(CO)_5W$	C_6H_5	>20	80

Zur Gewinnung (*Z*)-konfigurierter [2-(Acylamino)ethenyl]carben-Komplexe eignet sich ein Zweistufen-Verfahren (Schema 4), bei dem zunächst primäre Amine (z.B. 2) in einer Michael-analogen Addition an Alkynylcarben-Komplexe 1 gebunden werden, was mit hoher Stereoselektivität zu (*Z*)-konfigurierten^[16] [2-(NH)Ethenyl]carben-Komplexen 3 führt. Diese lassen sich bei Einhaltung kurzer Reaktionszeiten weitgehend unter Konfigurationserhaltung *N*-acylieren. Bei längeren Reaktionszeiten erfolgt eine partielle (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung, die durch Basen oder Säuren katalysiert wird.

Bei der Acylierung von (*Z*-3 mit Benzoylchloriden 4a–c entstehen (als Hauptprodukte) violette [= (*Z*-5] und (als Nebenprodukte) tiefbraune [= (*E*-5] Komplexe 5 mit 74–90% Gesamtausbeuten (Tab. in Schema 4). Die Acylierung erfolgt in Gegenwart von Et_3N bereits bei 20°C und wird durch katalytische Mengen 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) stark beschleunigt^[17]. Der Kohlensäureester 4d reagiert unter Gasentwicklung (CO_2). 5a, e entstehen stereochemisch einheitlich, 5b–d weitgehend unter Konfigurationserhaltung.

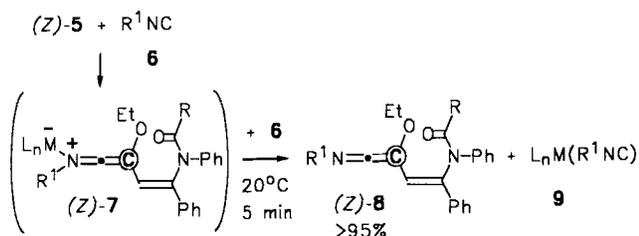
Die Komplexe 5 lassen sich anhand ihrer spektroskopischen Daten eindeutig charakterisieren (Tab. 1). Die Konfigurationszuordnung basiert auf NOE-Messungen an 5a. Bei den (*E*)-Isomeren von 5 ist das OCH_2 -Signal im 1H -NMR-Spektrum durch den Anisotropie-Effekt der 3-Phenylgruppe um 0.6 ppm nach höherem Feld verschoben ge-

Tab. 1. Charakteristische ^{13}C - und ^1H -NMR-Verschiebungen (C_6D_6 , δ -Werte) sowie $\nu(\text{NC}=\text{O})$ -Frequenzen im IR-Spektrum [cm^{-1}] von [2-(Acylamino)ethenyl]carben-Komplexen (*E/Z*)-5

	C-1	C-2	C-3	OCH_2	$\text{NC}=\text{O}$	2-H	OCH_2	$\nu(\text{NC}=\text{O})$
(<i>Z</i>)-5a	301.5	122.1	147.1	77.5	171.6	7.72	4.80	1669
(<i>Z</i>)-5b	331.5	135.2	141.6	77.5	169.4	7.66	4.80	1672
(<i>E</i>)-5b	—	—	—	—	—	7.30	4.23	1613
(<i>Z</i>)-5c	329.8	135.2	142.5	77.5	171.4	7.70	4.85	1670
(<i>E</i>)-5c	—	—	—	—	—	7.55	4.25	—
(<i>Z</i>)-5d	333.2	134.9	142.0	77.4	152.7	7.80	4.80	1720
(<i>E</i>)-5d	333.6	137.8	142.8	76.3	153.2	7.30	4.15	1719
(<i>Z</i>)-5e	304.2	139.3	141.0	79.9	171.8	7.66	4.80	1673

genüber den entsprechenden (*Z*)-Isomeren, was neben der braunen (gegenüber violetten) Farbe sowie des in Dichlormethan/Petrolether an Kieselgel niedrigeren R_f -Wertes bei DC-Tests (s. Exp. Teil) als weiteres einfaches Zuordnungskriterium dient.

Schema 5. [2-(Acylamino)ethenyl]ketenimine (*Z*)-8 und Isocyanid-Komplexe 9 durch Addition von Isocyaniden 6 an [2-(Acylamino)ethenyl]carben-Komplexe (*Z*)-5 unter intermediärer Bildung von Ketenimin-Komplexen (*Z*)-7



6	R^1
a	Cy
b	tBu

7,8	R	R^1
a	C_6H_5	tBu
b	$p\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	tBu
c	$p\text{MeOC}_6\text{H}_4$	tBu
d	C_6H_5	Cy
e	$p\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	Cy
f	$p\text{MeOC}_6\text{H}_4$	Cy
g	tBuO	tBu

9	L_nM	R^1
a	$(\text{CO})_5\text{Cr}$	Cy
b	$(\text{CO})_5\text{Cr}$	tBu
c	$(\text{CO})_5\text{W}$	Cy
d	$(\text{CO})_5\text{W}$	tBu

[2-(Acylamino)ethenyl]ketenimine (*Z*)-8

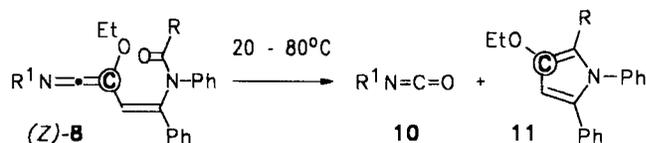
Man kann [2-(Acylamino)ethenyl]ketenimine 8 aus den [2-(Acylamino)ethenyl]carben-Komplexen (*Z*)- oder (*E*)-5 mit zwei Äquivalenten Isocyanid 6 bei 20°C in 5 min freisetzen. Dabei wird der Metallrest L_nM als Isocyanidkomplex 9 gebunden. Die Reaktion verläuft unter Konfigurationser-

Tab. 2. Charakteristische spektroskopische Daten von [2-(Acylamino)ethenyl]ketenimininen (*Z*)-8

	^{13}C - und ^1H -NMR (C_6D_6 , δ -Werte)							IR ($\tilde{\nu}$, cm^{-1})	
8	C-1	C-2	C-3	C-4	OCH_2	3-H	OCH_2	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{NC}=\text{O})$
a	196.9	114.0	119.9	141.9	66.7	6.00	3.30	1982	1664
b	195.1	114.9	120.5	148.6	66.7	6.00	3.30	1984	1672
c	197.0	114.3	119.8	143.2	66.6	6.15	3.30	1980	1655
g	196.3	113.5	120.0	142.8	66.9	6.50	3.40	1991	1711

haltung an der $\text{C}=\text{C}(\text{N})$ -Bindung: aus den Carbenkomplexen (*Z*)-5 werden die Ketenimine (*Z*)-8 (Schema 5), aus (*E*)-5 jedoch (*E*)-8 (Schema 8) erhalten. Erwartungsgemäß

Schema 6. Ringschluß-Metathese von (*Z*)-8 unter Bildung eines Pyrrols 11 und eines Isocyanats 10



10	R^1
a	Cy
b	tBu

11	R	[a]	[b]	[c]
a	C_6H_5	80°C, 4h	20°C, 2h	95%
b	$p\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	80°C, 4h	20°C, 2h	95%
c	$p\text{MeOC}_6\text{H}_4$	80°C, 4h	20°C, 2h	90%

[a] Thermolyse der tBu-Derivate 8a-c
 [b] Thermolyse der C_6H_{11} -Derivate 8d-f
 [c] 11 aus 8d-f (isolierte Ausbeuten)

liefern (*Z*)-8 und (*E*)-8 verschiedene Cyclisierungsprodukte (Schemata 6 und 8).

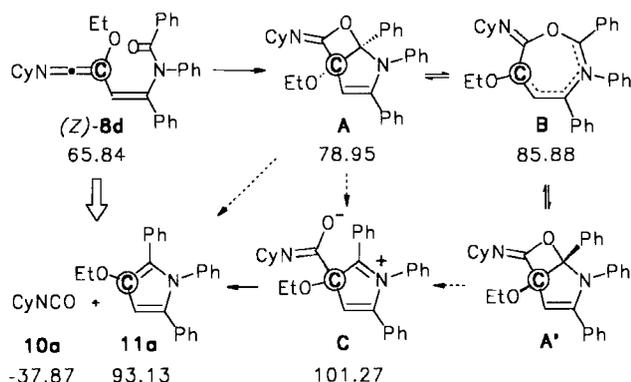
Charakteristisch für (*Z*)-8 sind die Resonanzsignale des zentralen ($\delta = 191$ –197) und des terminalen Kohlenstoffs ($\delta = 113$ –115) der Ketenimin-Einheit, die lagekonstanten $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C})$ -Frequenzen im IR-Spektrum bei 1980–1991 cm^{-1} sowie die $\nu(\text{NC}=\text{O})$ -Frequenzen, die einen nur geringen Einfluß des *p*-Substituenten am Aromat erkennen lassen.

Ringschluß-Metathese von (*Z*)-8 zu Pyrrolen 11

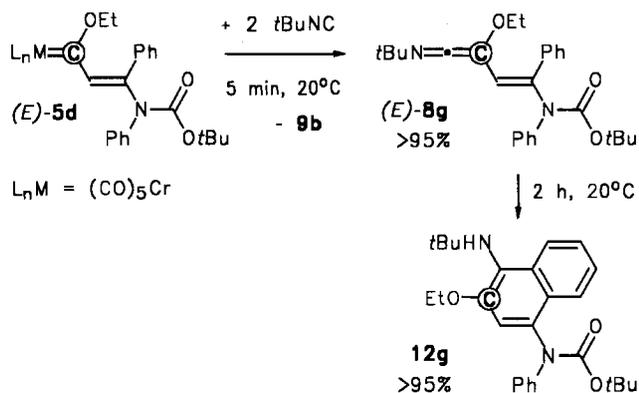
Die [2-(Acylamino)ethenyl]ketenimine (*Z*)-8a–c ($\text{R}^1 = \text{tBu}$) lassen sich an Kieselgel durch (rasche) Chromatographie rein isolieren. Sie bilden gelbe, bei 20°C beständige Kristalle. Lösungen von (*Z*)-8a–c liefern bei 80°C, 4 h unter Eliminierung eines Isocyanats 10b die Pyrrole 11a–c. Dabei zeigen sich erhebliche Reaktivitätsunterschiede zwischen *tert*-Butyl- und Cyclohexylderivaten (*Z*)-8d–f ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_{11}$). Letztere zerfallen bereits bei 20°C spontan zu 10a und 11a–c mit (isolierten) Ausbeuten von 90–95% (Schema 6). Im Gegensatz zu den Benzoylderivaten 8a–f ist 8g bei 80°C laut ^1H -NMR-Messungen in C_6D_6 unter Luftausschluß mindestens 4 h beständig.

Ergebnisse von AM1-Rechnungen und Überlegungen zum Verlauf der in Schema 6 angegebenen Ringschluß-Metathese sind in Schema 7 zusammengefaßt. Wir gehen davon aus, daß die [2-(Acylamino)ethenyl]ketenimine (*Z*)-8 durch intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition zunächst zu [3.2.2]-Bicyclen vom Typ A isomerisieren, was für den Übergang von (*Z*)-8d in A laut AM1-Rechnungen eine Energiezunahme um ca. 13 kcal/mol bedeutet. A ist nicht konfigurationsstabil und racemisiert eventuell über einen Monocyclus B unter Bildung von A'. Eine entsprechende Racemisierung von Homopyrrolen wurde kürzlich experimentell anhand dynamischer NMR-Spektren nachgewiesen^[18]. Der Zerfall von A in 10 und 11 ist exotherm; offen

Schema 7. ΔH_f -Werte (in kcal/mol) aus AM1-Rechnungen^[19] und Überlegungen zum potentiellen Verlauf der Ringschluß-Metathese (Schema 6)



Schema 8. Freisetzung des [2-(Acylamino)ethenyl]ketenimins (*E*)-8g aus dem Carbenkomplex (*E*)-5d und Cyclisierung zum 1,4-Diaminonaphthalin 12g



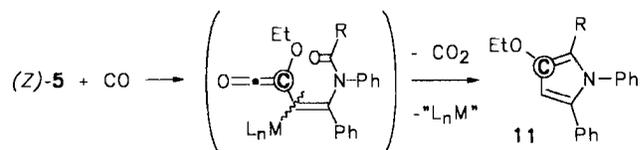
bleibt, ob er konzertiert oder über eine dipolare Zwischenstufe C erfolgt.

[2-(Acylamino)ethenyl]ketenimin (*E*)-8g und dessen Cyclisierung zum 1,4-Diaminonaphthalin 12g

Abhängig von der Konfiguration der C=C(N)-Bindung liefern [2-(Acylamino)ethenyl]ketenimine **8** unterschiedliche Cyclisierungsprodukte. Im Gegensatz zu (*Z*)-**5** isomerisiert (*E*)-**8g** bei 20°C in 2 h vollständig und einheitlich zu einem 1,4-Diaminonaphthalin **12g** (Schema 8). (*E*)-**8g** wird aus dem [2-(Acylamino)ethenyl]carben-Komplex (*E*)-**5g** durch Einwirkung von zwei Äquivalenten *tert*-Butylisocyanid (**6b**) bei 20°C in 5 min freigesetzt. Dabei schlägt die Farbe der Reaktionsmischung von dunkelbraun [= (*E*)-**5g**] am Äquivalenzpunkt nach gelb [= (*E*)-**8g**] um. (*E*)-**8g** wurde in Lösung anhand von NMR-Spektren charakterisiert. Die Elektrocyclisierung zu **12g** erfolgt deutlich langsamer (bei 20°C in 2 h) als die Bildung von (*E*)-**8g** aus (*E*)-**5g**.

Die Cyclisierung (*E*)-konfigurierter [2-Amino-2-phenylethenyl]ketenimine vom Typ (*E*)-**8g** wurde kürzlich als Schlüsselreaktion zur Gewinnung von 1,4-Diaminonaphthalinen aus Carbenkomplexen und Isocyaniden beschrieben^[7]. Durch *N*-Acylierung läßt sich diese Reaktion stark beschleunigen.

Schema 9. Überlegungen zur Licht-induzierten Bildung von **11** aus (*Z*)-**5** über (*Z*)-[2-(Acylamino)ethenyl]ketene analog zu Schemata 5 und 6



Säure-induzierte Cyclisierung von (*Z*)-[2-(Acylamino)ethenyl]ketenimin

Im Gegensatz zu anderen Ketenenimin, die bei Einwirkung wäßriger Salzsäure rasch zu Säureamiden hydrolysierten, liefert (*Z*)-**8** im Zweiphasen-System Ether/2 N HCl als Hauptprodukt ein Pyrrol **11**. Offensichtlich erfolgt die Säure-induzierte (intramolekulare) Ringschluß-Metathese rascher als die (intermolekulare) Hydrolyse.

Photocyclisierung von (*Z*)-[2-(Acylamino)ethenyl]carben-Komplexen **5**

Man erhält die Pyrrole **11** als Nebenprodukte bei der Darstellung der Komplexe (*Z*)-**5** gemäß Schema 4. Offensichtlich entstehen die Pyrrole in diesem Fall durch Licht-einwirkung. Tiefblaue Etherlösungen von (*Z*)-**5** verblassen an Sonnenlicht zusehends und werden fast farblos, wobei sich in der Reaktionslösung Pyrrole **11** nachweisen lassen. Vermutlich entstehen aus (*Z*)-**5** durch Licht-induzierte Insertion von Kohlenmonoxid in die M=C-Bindung^[11] (*Z*)-[2-(Acylamino)ethenyl]ketene oder -Komplexe, die wie (*Z*)-**8** zu **11** zerfallen.

Kristallstruktur-Analyse von (*Z*)-**5a**^[20]

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur und Tab. 3 die Daten zur Kristallstrukturanalyse von (*Z*)-**5a**. Die Kristalle bestehen aus reinen optischen Isomeren, welche in der monoklinen, nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1$ kristallisieren. Die Geometrie des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}=\text{C}(\text{OC})\text{-C}$ -Teils der Verbindung ähnelt der anderer Chrom(pentacarbonyl)carben-Komplexe mit solchen Struktureinheiten^[21,22,23]. Die Koordinationsebene des Carben-Kohlenstoffatoms liegt etwa zwischen zwei *cisoiden* CO-Gruppen am Cr-Atom (der Torsionswinkel C9–C6–Cr–C8 beträgt 40°). Die Doppelbindungen C9–C10 und C23–O7 sind lokalisiert [1.350(4) bzw. 1.213(4) Å], und die Bindungen dazwischen, C10–N und C23–N mit 1.420(4) bzw. 1.399(4) Å, liegen in dem Bereich, den man für eine einfache Bindung zwischen einem sp^2 -hybridisierten C-Atom und einem sp^2 -hybridisierten N-Atom erwartet^[24]. Obwohl das N-Atom planar koordiniert ist (die Winkelsumme beträgt 360°), findet keine Delokalisierung des einsamen Elektronenpaars statt, da die jeweiligen Koordinationsebenen der am N-Atom gebundenen sp^2 -hybridisierten C-Atome alle aus der Koordinationsebene des N-Atoms verdrillt sind (C23: 16°; C17: 49°; C10: 52°). Die Konformation der C=C–N–C=O-Kette läßt sich mit der in (*Z*)- und (*E*)-3-(Benzoylbenzylamino)-4,4-dimethyl-1-phenyl-2-penten-1-on vergleichen, wobei die Konformation der Kette in **5a** der des (*E*)-Isomers am nächsten liegt.

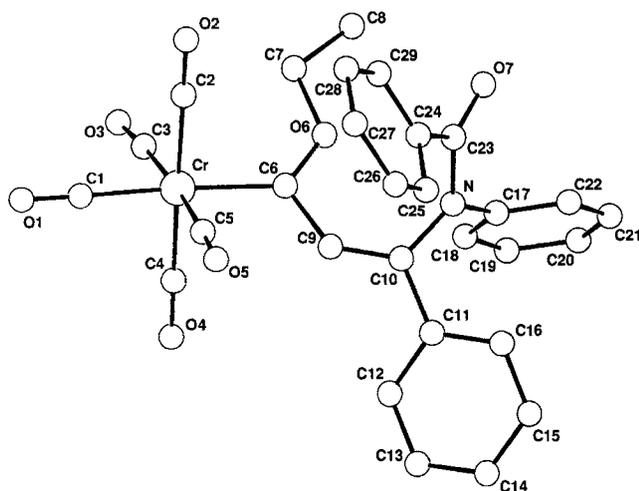


Abb. 1. Molekülstruktur von **5a**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr–C(6) 2.045(3), N–C(10) 1.420(4), N–C(23) 1.399(4), C(23)–O(7) 1.213(4), C(6)–C(9) 1.458(4), C(9)–C(10) 1.350(4); C(10)–N–C(17) 115.9(2), C(10)–N–C(23) 123.4(2), C(17)–N–C(23) 119.7(2), C(6)–C(9)–C(10)–N 16.3(6), C(9)–C(10)–N–C(23) 44.4(6), C(10)–N–C(23)–C(24) 23.5(6)

Interessanterweise führt [anders als bei (*Z*)-**5a**] die Bestrahlung des gelben (*Z*)-Isomers mit Tageslicht zum farblosen (*E*)-Isomer, das sich unter Einwirkung von wäßrigen EtOH/Basen zum (*Z*)-Isomer zurückwandelt^[25].

Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

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- oder 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. – Petroletherfraktion: Siedebereich 40–60°C. – *R_f*-Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests.

[3-(Benzoylphenylamino)-1-ethoxy-3-phenyl-(*Z*)-2-propenyliden]pentacarbonylchrom [(*Z*)-**5a**]: Zu 350 mg (1.00 mmol) **1a**^[16] in 3 ml Dichlormethan/Ether (1:1) gibt man bei 20°C in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß unter lebhaftem Rühren 202 mg (2.00 mmol) Et₃N und 158 mg (1.20 mmol) Benzoylchlorid (**4a**). Anschließend wird die rote Lösung mit 12 mg (0.10 mmol) *p*-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) versetzt. Dabei beobachtet man schon nach kurzer Zeit eine deutliche Farbvertiefung. Anhand von DC-Tests läßt sich die Bildung von **5a** verfolgen (*R_f* = 0.5, Petrolether/Ether, 2:1). Beim Stehenlassen (18 h, 20°C) scheidet sich **5a** partiell in violetten Kristallen ab. Man chromatographiert den gesamten Ansatz an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm) und erhält mit Petrolether/Dichlormethan (2:1) nach einem leuchtend gelben Vorlauf mit (DMAP)Cr(CO)₅ [identifiziert anhand des ¹H-NMR-Spektrums, in C₆D₆: δ = 7.80 und 5.30 (2:2 H, „AX“-System), 1.95 (6 H, s, NMe₂), sowie durch DC-Vergleich mit authentischem Material] eine tief-violette Fraktion mit **5a** (437 mg, 80%, violette Kristalle aus Ether/Petrolether 1:1, Schmp. 121°C). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.72 (1 H, s, 2-H); 7.66, 7.53, 7.11, 6.90, 6.81, 6.76 (2:2:2:6:2:1 H, je m, 3 Ph), 4.80 (2 H, q, OCH₂), 1.20 (3 H, t, OCH₂CH₃). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 330.1 (Cr=C), 224.9 und

Tab. 3. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **5a**^[a]

Formel: C₂₉H₂₁CrNO₇, Molmasse 547.5, Kristallgröße 0.28 × 0.42 × 0.56 mm, a = 14.465(4), b = 11.676(2), c = 16.599(3) Å, β = 110.71(1)°, V = 2622.4 Å³, d_{ber.} = 1.39 g cm⁻³, μ = 4.70 cm⁻¹, Z = 4, monoklin, Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14), λ = 0.71069 Å, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, T = 20°C, 6489 gemessene Reflexe [±h,+k,+l], [(sinθ)/λ]_{max.} = 0.65 Å⁻¹, 5978 unabhängige, davon 4049 beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)], 343 verfeinerte Parameter, R = 0.053, R_w = 0.055 [w = 1/σ²(F_o)], alle Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert, H-Atome berechnet (C–H = 0.95 Å) und festgehalten (U_H = 0.05 Å²), max. Restelektronendichte 0.38 eÅ⁻³.

^[a] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57879, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

217.0 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 171.6 (NCO), 141.9 (C-3); 136.8, 136.3, 135.9 (je *i*-C, 3 Ph); 135.1 (C-2); 131.5, 130.8, 126.3 (je *p*-C, 3 Ph); 129.4, 129.3, 128.8, 128.6, 128.4, 126.4 (je 2 *o*-C und *m*-C, 3 Ph); 77.5 (OCH₂), 15.1 (CH₃). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2056.2 (60), 1984.5 (5), 1946.9 (100) [ν(C≡O)]; IR (Diffuse Reflexion) 1669 (20) [ν(NC=O)]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 547 (10) [M⁺], 519 (10), 591 (5), 463 (8), 435 (40), 407 (40) [M⁺ – CO], 406 (50), 363 (60), 334 (40), 295 (60), 248 (50), 55 (100). – C₂₉H₂₁CrNO₇ (547.5); ber. C 63.62, H 3.87, N 2.56; gef. C 63.74, H 4.02, N 2.80.

Pentacarbonyl[1-ethoxy-3-[(*p*-nitrobenzoyl)phenylamino]-3-phenyl-2-propenyliden]chrom [(*Z*)-**5b** und (*E*)-**5b**]: 350 mg (1.00 mmol) **1a** in 3 ml Dichlormethan/Ether (1:1) werden wie oben mit 202 mg (2.00 mmol) Et₃N, 222 mg (1.20 mmol) *p*-Nitrobenzoylchlorid (**4b**) und 12 mg (0.10 mmol) *p*-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) umgesetzt. Dabei beobachtet man schon nach kurzer Zeit eine deutliche Farbvertiefung, während sich anhand von DC-Tests die Bildung von **5b** nachweisen läßt. Nach 15 h bei 20°C wird aufgearbeitet. Beim Chromatographieren an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (2:1) erhält man eine violette Fraktion mit (*Z*)-**5b** [*R_f* = 0.2, Petrolether/Ether (4:1), 350 mg, 59%, violette Kristalle aus Ether/Petrolether (1:4), Zers. ab 130°C] und anschließend eine braune Fraktion mit (*E*)-**5b** [*R_f* = 0.1, 90 mg, 15%, Petrolether/Ether (4:1), braune Kristalle aus Ether/Petrolether (1:6)]; (*Z*)/(*E*)-**5b** = 4:1.

(*Z*)-**5b**: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.66 (1 H, s, 2-H); 7.72, 7.48, 7.15, 7.00, 6.89, 6.83 (2:4:2:2:3:1 H, je m, 2 Ph und *p*NO₂C₆H₄), 4.80 (2 H, m, diastereotope OCH₂), 1.15 (3 H, t, OCH₂CH₃). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 331.5 (Cr=C), 224.6 und 216.7 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 169.4 (NCO); 149.6, 140.5, 138.9, 136.5 (je *i*-C, 2 Ph und *p*NO₂C₆H₄), 141.6 (C-3), 135.2 (C-2); 131.2, 123.6 (je *p*-C, 2 Ph); 129.6, 129.4, 129.3, 129.1, 127.1, 126.4 (je 2 *o*-C und *m*-C, 2 Ph und *p*NO₂C₆H₄); 77.5 (OCH₂), 15.1 (CH₃). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2056.7 (50), 1947.6 (100) [ν(C≡O)]; IR (Diffuse Reflexion) 1672 (20) [ν(NC=O)]. – MS (70 eV), *m/z* (%): kein [M⁺], 480 (5) [M⁺ – 4 CO], 452 (20) [M⁺ – 5 CO], 394 (15), 343 (80) [M⁺ – (CO)₅Cr – NO₂], 297 (40), 180 (60), 150 (60), 120 (100).

(*E*)-**5b**: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.30 (1 H, s, 2-H); 7.85, 7.40, 7.15, 7.00, 6.90, 6.83 (2:2:2:2:2:4 H, je m, 2 Ph und *p*NO₂C₆H₄), 4.23 (2 H, m, diastereotope OCH₂), 0.50 (3 H, t, OCH₂CH₃). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2058.4 (50), 1945.7 (100) [ν(C≡O)]; 1616 (20) [ν(N–C=O)]. – C₂₉H₂₀CrN₂O₉ (592.5); ber. C 58.79, H 3.40, N 4.73; gef. (*Z*)-**5b** C 59.18, H 3.67, N 4.62; gef. (*E*)-**5b** C 58.97, H 3.35, N 4.72.

Pentacarbonyl[1-ethoxy-3-[(p-methoxybenzoyl)phenylamino]-3-phenyl-2-propenyliden]chrom [(Z)-5c und (E)-5c]: 350 mg (1.00 mmol) **1a** in 3 ml Dichlormethan/Ether (1:1) werden wie oben mit 202 mg (2.00 mmol) Et₃N, 205 mg (1.20 mmol) *p*-Methoxybenzoylchlorid (**4c**) und 12 mg (0.10 mmol) *p*-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) wie oben umgesetzt. Dabei beobachtet man schon nach kurzer Zeit eine deutliche Farbvertiefung, während sich anhand von DC-Tests die Bildung von **5c** nachweisen läßt. Nach ca. 20 h bei 20°C wird der Ansatz an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Mit Petrolether/Dichlormethan (2:1 bis 1:1) erhält man eine dunkelbraune Fraktion mit (Z)-**5c** und (E)-**5c**, (Z)/(E) = 5:1, [(Z)-**5c**: R_f = 0.4, in Petrolether/Ether (3:1), 410 mg, 71%, schwarzbraune Kristalle aus Ether/Petrolether (1:5), Schmp. 126°C; (E)-**5c**: R_f = 0.3, in Petrolether/Ether (3:1)].

(Z)-**5c**: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.70 (1 H, s, 2-H); 7.82, 7.18, 7.05, 7.00, 6.80, 6.60 (4:2:2:3:1:2H, je m, 2 Ph und *p*MeOC₆H₄), 4.85 (2H, m, diastereotope OCH₂), 3.25 (3H, s, OCH₃); 1.20 (3H, t, OCH₂CH₃). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 329.8 (Cr=C), 224.9 und 217.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 171.4 (NCO), 162.9 (C–OMe), 142.5 (C-3); 142.5, 137.3, 126.5 (je *i*C, 2 Ph und *p*MeOC₆H₄), 135.2 (C-2); 129.7, 128.6 (je *p*C, 2 Ph); 130.9, 129.5, 129.3, 128.9, 128.4, 126.5 (je 2 *o*C und *m*C, 2 Ph und *p*MeOC₆H₄); 77.5 (OCH₃), 55.2 (OCH₃), 15.1 (CH₃). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2055.8 (50), 1945.7 (100) [ν(C≡O)]; IR (Diffuse Reflexion) 1670 (20) [ν(NC=O)].

(E)-**5c**: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.55 (1 H, s, 2-H); 7.65, 7.38, 7.05, 7.00, 6.80, 6.40 (4:2:2:3:1:2H, je m, 2 Ph und *p*MeOC₆H₄), 4.25 (2H, m, diastereotope OCH₂), 3.10 (3H, s, OCH₃), 0.60 (3H, t, OCH₂CH₃). – C₃₀H₂₃CrNO₈ (577.1): ber. C 62.38, H 4.02, N 2.43; gef. (Z)-**5c** C 62.43, H 4.19, N 2.66; gef. (E)-**5c** C 62.55, H 4.07, N 2.56.

{3-[(tert-Butoxycarbonyl)phenylamino]-1-ethoxy-3-phenyl-2-propenyliden}pentacarbonylchrom [(Z)-5d und (E)-5d]: 350 mg (1.00 mmol) **1a** in 3 ml trockenem THF werden wie oben mit 261 mg (1.50 mmol) (*t*BuO)₂CO (**4d**) und 12 mg (0.10 mmol) *p*-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) umgesetzt. Dabei beobachtet man zunächst eine deutliche Farbvertiefung und eine lebhaft Gasentwicklung, die jedoch nach wenigen min abklingt. Anhand von DC-Tests läßt sich die Bildung von violetterm **5b** nachweisen. Nach 6 h bei 20°C wird eingedampft und rasch (!) an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Mit Petrolether/Ether (6:1) eluiert man nach einem gelben Vorlauf mit (CO)₅Cr(DMAP) (s.o.) eine violette Fraktion mit (Z)-**5d** (R_f = 0.5 in Petrolether/Ether 6:1, violette Kristalle aus Petrolether bei –78°C, Schmp. 80°C) und anschließend eine braune Fraktion mit (E)-**5d** (R_f = 0.4 in Petrolether/Ether 6:1, schwarzbraune Kristalle aus Petrolether, Schmp. 96°C); (Z)/(E)-**5d** = 4:1, Gesamtausbeute 434 mg (80%).

(Z)-**5d** (Hauptprodukt): ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.80 (1 H, s, 2-H); 7.53, 7.39, 7.05, 7.00, 6.95, 6.82 (2:2:1:2:2:1H, je m, 2 Ph), 4.80 (2H, q, OCH₂), 1.20 (9H, s, *t*Bu), 1.10 (3H, t, OCH₂CH₃). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 333.2 (Cr=C), 224.6 und 216.9 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 152.7 (NCO), 142.0 (C-3); 138.3, 134.0 (je *i*C, 2 Ph); 134.9 (C-2); 130.3, 125.0 (je *p*C, 2 Ph); 129.0, 128.7, 128.3, 124.0 (je 2 *o*C und *m*C, 2 Ph); 81.6 (CMe₃), 77.4 (OCH₂), 28.3 (CCH₃), 14.4 (CH₃). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2057.1 (60), 1980.7 (5), 1945.6 (100) [ν(C≡O)]; IR (Diffuse Reflexion): 1720 (20) [ν(NC=O)]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 543 (10) [M⁺], 459 (10), 431 (30), 403 (40) [M⁺ – 5 CO], 347 (40) [403 – H₂C=CMe₂], 228 (60), 171 (60), 119 (80), 57 (100).

(E)-**5d** (Nebenprodukt): ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.30 (1 H, s, 2-H); 7.23, 7.21, 7.08, 7.00, 6.95, 6.90 (2:2:1:2:2:1H, je m, 2 Ph), 4.15 (2H, q, OCH₂), 1.05 (9H, s, *t*Bu), 1.00 (3H, t, OCH₂CH₃). –

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 333.6 (Cr=C), 224.4 und 217.3 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 153.2 (NCO), 142.8 (C-3); 140.7, 134.8 (je *i*C, 2 Ph); 137.8 (C-2); 128.8, 126.8 (je *p*C, 2 Ph); 129.3, 129.2, 128.4, 127.2 (je 2 *o*C und *m*C, 2 Ph); 82.2 (OCMe₃), 76.3 (OCH₂), 28.0 (CCH₃), 13.9 (CH₃). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2057.1 (60), 1980.7 (5), 1943.6 (100) [ν(C≡O)]; IR (Diffuse Reflexion): 1718.7 (20) [ν(NC=O)]. – MS (70 eV): kein M⁺ erhalten. – C₂₇H₂₅CrNO₈ (543.1): ber. C 59.66, H 4.64, N 2.58; gef. (Z)-**5d** C 59.73, H 4.64, N 2.83; gef. (E)-**5d** C 59.77, H 4.74, N 2.65.

{3-(Benzoylphenylamino)-1-ethoxy-3-phenyl-(E)-2-propenyliden}pentacarbonylchrom [(E)-5e]: 483 mg (1.00 mmol) (Z)-**3b**^[8] in 3 ml Dichlormethan/Ether (1:1) werden wie oben mit 202 mg (2.00 mmol) Et₃N, 168 mg (1.20 mmol) Benzoylchlorid (**4a**) und 12 mg (0.10 mmol) *p*-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) umgesetzt. Dabei beobachtet man schon nach kurzer Zeit eine deutliche Farbvertiefung, während sich anhand von DC-Tests die Bildung von **5e** nachweisen läßt. Beim Chromatographieren an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) erhält man nach einem geringen Vorlauf mit gelbem (CO)₅W(DMAP) eine braune Fraktion mit (Z)-**5e** [R_f = 0.6, Petrolether/Dichlormethan (1:2), 543 mg, 80%, dunkelbraune, grünlich irisierende Kristalle aus Ether bei –15°C, Schmp. 143°C]. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.66 (1 H, s, 2-H); 7.70, 7.58, 7.15, 7.00, 6.83, 6.80 (2:2:2:6:2:1H, je m, 3 Ph), 4.80 (2H, q, OCH₂), 1.60 (3H, t, OCH₂CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 304.2 (W=C), 204.1 und 197.6 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)₅], 171.8 (NCO), 141.0 (C-3); 138.7, 136.8, 136.3 (je *i*C, 3 Ph); 138.9 (C-2); 131.3, 130.7, 126.3 (je *p*C, 3 Ph); 129.4, 129.1, 128.7, 128.6, 128.2, 126.4 (je 2 *o*C und *m*C, 3 Ph); 79.9 (OCH₂), 15.5 (CH₃). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2064.9 (60), 1981.7 (5), 1943.2 (100) [ν(C≡O)]; IR (Diffuse Reflexion): 1673 (20) [ν(NC=O)]. – MS (70 eV), *m/z* (%): ¹⁸⁴W: 679 (10) [M⁺], 651 (10), 623 (10), 595 (20), 567 (10), 539 (20) [M⁺ – 5 CO], 483 (20), 377 (20), 310 (25), 180 (80), 105 (70), 77 (100). – C₂₉H₂₁NO₇W (679.1): ber. C 51.25, H 3.12, N 2.06; gef. C 51.57, H 3.20, N 2.29.

4-(Benzoylphenylamino)-N-(tert-butyl)-2-ethoxy-4-phenyl-1,3-butadien-1-imin [(Z)-8a] und (tert-Butylisocyanid)pentacarbonylchrom (9b): Zu 273 mg (0.50 mmol) (Z)-**5a** in 3 ml Ether gibt man bei 20°C unter lebhaftem Rühren 83 mg (1.00 mmol) *tert*-Butylisocyanid (**6b**) in 1 ml Ether. Dabei wird die Lösung heller und am Äquivalenzpunkt deutlich erkennbar gelb. Man chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm) mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) und erhält einen blaßgelben Vorlauf mit **9b**, anschließend mit Dichlormethan eine gelborangefarbene Fraktion mit (Z)-**8a** [R_f = 0.4, Dichlormethan, 170 mg, 78%, orangefarbene Kristalle aus Ether/Petrolether (1:10), Schmp. 101°C]. Da (Z)-**8a** an Kieselgel merklich hydrolysiert, muß die Chromatographie zügig durchgeführt werden.

(Z)-**8a**: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.90, 7.80, 7.40, 6.90 (2:2:2:9H, jeweils dynamisch verbreitert, 3 Ph), 6.00 (1 H, s, 3-H), 3.30 (2H, diastereotope OCH₂), 1.00 (12H, *t*Bu und CH₂CH₃). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 196.9 (NCC), 169.6 (NC=O), 141.9 (C_q, C-4); 138.3, 138.0, 134.9 (je *i*C, 3 Ph), 129.4, 128.3, 124.7 (je *p*C, 3 Ph); 128.1, 128.0, 127.7, 127.5, 127.1, 125.7 (je *o*- und *m*C, 3 Ph), 119.6 (CH, C-3), 114.0 (C_q, C-2), 66.7 (OCH₂), 62.0 (C_q, *t*Bu), 29.9 (3 CH₃, *t*Bu), 15.5 (CH₂CH₃). – IR (Diffuse Reflexion), cm⁻¹ (%): ν̄ = 1982 (100) [ν(N=C=C)], 1664 (60) [ν(NC=O)]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 438 (15) [M⁺], 382 (20) [M⁺ – C₄H₈], 381 (20), 353 (10), 298 (20) [382 – HNC – COEt], 277 (40) [382 – PhCO], 180 (50), 105 (100) [PhCO]. – C₂₉H₃₀N₂O₂ (438.6): ber. C 79.42, H 6.89, N 6.39; gef. C 79.35, H 6.96, N 6.61.

9b: IR (Diffuse Reflexion), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2163.2 (30) [ν(C≡N)]; 2065 (30), 1956.6 (40), 1929.6 (100) [ν(C=O)]. – ¹³C-NMR (C₆D₆):

7.30, 7.20, 7.05, 6.95, 6.90, 6.82, 6.65 (2:2:2:4:2:2H, je m, 2 Ph und *p*MeOC₆H₄), 6.40 (1H, s, 4-H), 3.95 (2H, q, OCH₂), 3.15 (3H, s, OCH₃), 1.20 (3H, t, CH₂CH₃). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 156.9 (C_q, C-4', *p*C₆H₄OMe); 144.5 (C_q, C-3); 138.2, 132.7, 130.2, 123.2, 119.6 (je C_q, C-2, C-5, 2 *i*C Ph, *i*C und C-4' *p*MeOC₆H₄); 131.6, 129.7, 129.3, 128.9, 127.1, 127.0, 113.9 (2:2:2:3:2:1:2C, je CH, 2 Ph und *p*NO₂C₆H₄); 100.3 (CH, C-4), 65.6 (OCH₂), 53.2 (OCH₃), 14.1 (CH₂CH₃). – MS (70 eV), *m/z* (%): 370 (40) [M⁺ + 1], 369 (70) [M⁺], 340 (100) [M⁺ – Et], 312 (40), 210 (60), 180 (70), 167 (50), 77 (90). – C₂₅H₂₃NO₂ (369.2): ber. C 81.26, H 6.28, N 3.79; gef. C 80.85, H 6.42, N 3.60.

4-[(*tert*-Butoxycarbonyl)phenylamino]-*N*-(*tert*-butyl)-2-ethoxy-1,3-butadien-1-imin [(*E*)-**8g**] und 4-[(*tert*-Butoxycarbonyl)phenylamino]-1-(*tert*-butylamino)-2-ethoxynaphthalin (**12g**)

Im NMR-Versuch: Zu 27 mg (0.05 mmol) (*E*)-**5d** in 1 ml C₆D₆ gibt man bei 20°C aus einer Mikroliter-Spritze 8 mg (0.10 mmol) *tert*-Butylisocyanid (**6b**). Dabei ändert sich die Farbe in 5 min von dunkelbraun nach orange. Zu diesem Zeitpunkt zeigt das ¹H-NMR-Spektrum der Lösung ausschließlich Signale von (*E*)-**8g**. Nach ca. 2 h/20°C ist die Lösung (fast) farblos und laut ¹H-NMR-Spektrum das Naphthalin-Derivat **12g** entstanden.

Präparativ: 272 mg (0.50 mmol) (*E*)-**5d** in 3 ml Ether werden bei 20°C wie oben mit 83 mg (1.00 mmol) **6b** in 1 ml Ether wie oben umgesetzt. Die Lösung wird sofort an Kieselgel (gekühlte Säule 20 × 2 cm) mit Dichlormethan/Petrolether (2:1) chromatographiert. Nach einem blaßgelben Vorlauf mit **9b** erhält man eine gelbe Fraktion mit (*E*)-**8g** (*R*_F = 0.8 in Petrolether/Ether 5:1) und anschließend farbloses **12g** (*R*_F = 0.6 in Petrolether/Ether 5:1, unter langwelliger UV-Bestrahlung bläulich fluoreszierend).

(*E*)-**8g**: ¹H-NMR (C₆D₆, 20°C): δ = 7.60, 7.53, 7.12, 7.08, 6.96, 6.82 (2:2:2:2:1:1H, 2 Ph), 6.18 (1H, s, 3-H), 3.36 (2H, OCH₂), 1.50 (9H, s, *Or*Bu), 0.97 (9H, s, *t*Bu), 0.88 (3H, q, CH₂CH₃). – IR (Hexan), cm⁻¹: ν̄ = 1992 [ν(N=C=C)], 1709.0 [ν(NC=O)].

12g: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 8.72 (1H, d, ³*J* = 8.0 Hz, 5-H), 7.96 (1H, d, ³*J* = 8.0 Hz, 8-H), 7.62 (2H, „d“, *o*H, Ph), 7.28 (1H, dd, ³*J* = 7.0 und 8.0 Hz, 6-H), 7.16 (1H, dd, ³*J* = 7.0 und 8.0 Hz, 7-H), 7.06 (2H, „t“, *m*H, Ph), 7.04 (1H, s, 3-H), 6.85 (1H, „t“, *p*H, Ph), 3.54 (1H, s breit, NH), 3.31 (2H, s breit, dynamisch verbreiterte OCH₂), 1.27 (9H, s, *Or*Bu), 1.21 (9H, s, *t*Bu), 0.96 (3H, t, CH₃, Et). – IR (Diffuse Reflexion), cm⁻¹ (%): ν̄ = 3320 [ν(NH)], 1711.9 [ν(NC=O)]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 434 (20) [M⁺], 378 (20) [M⁺ – C₄H₈], 334 (20) [378 – CO₂], 277 (80), 221 (40), 57 (100).

* Herrn Prof. Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] 68. Mitteilung: R. Aumann, K. Roths, M. Grehl, *Synlett* **1993**, 9, 669–671.

- [2] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3801–3811.
 [3] C. A. Merlic, E. E. Burns, D. Xu, S. Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8722–8724.
 [4] Übersicht: R. Aumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1512–1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1456–1467.
 [5] R. Aumann, J. Schröder, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2053–2058.
 [6] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1139–1145.
 [7] R. Aumann, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1867–1872.
 [8] Übersicht: R. Aumann, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2325–2330.
 [9] R. Aumann, S. Althaus, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 357–364. – Erstmals vorgetragen am 28. 9. 1988 im Advanced Research Workshop über Transition Metal Carbene Complexes in Wildbad Kreuth; im Druck erschienen in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Ed.: U. Schubert) **1988**, *269*, 211–231.
 [10] W. D. Wulff, V. G. Dragisich, J. C. Huffmann, R. W. Kaesler, D. C. Yang, *Organometallics* **1989**, *8*, 2196–2207.
 [11] L. S. Hegehus, L. M. Schultze, J. Montgomery, *Organometallics* **1989**, *8*, 2189–2195.
 [12] D. B. Grotjahn, F. E. K. Kroll, T. Schäfer, K. Harms, K. H. Dötz, *Organometallics* **1992**, *11*, 298–310.
 [13] [13a] R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 599–604. – [13b] R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 605–610. – [13c] R. Aumann, H. Heinen, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, C1–C6. – [13d] R. Aumann, H. Heinen, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, C7–C11. – [13e] R. Aumann, H. Heinen, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2587–2593.
 [14] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 213–218.
 [15] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1989**, *1226*, 365–370; **1990**, *123*, 611–620; **1990**, *123*, 2047–2051.
 [16] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 421–427.
 [17] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 569.
 [18] R. Aumann, B. Trentmann, C. Krüger, F. Lutz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2595–2602.
 [19] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909.
 [20] Verwendete Computerprogramme: Datenreduktion: *DATAP*. P. Coppens, L. Leiserowitz, D. Rabinovich, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 1035–1038; Strukturlösung: *SHELXS-86*. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, *46*, 467–473; Strukturverfeinerung: *GFMLX*, eine erweiterte Version von *ORFLS*. W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, U.S.A., **1962**. Moleküldiagramm: *ORTEP*. C. K. Johnson, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, U.S.A., **1976**. Rechner: VAX 4000–300. Streufaktoren: *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, **1992**, Vol. C, Tabellen 4.2.6.8 und 6.1.1.4.
 [21] K. H. Dötz, W. Kuhn, K. Ackermann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1983**, *38*, 1351–1356.
 [22] L. Lattuada, E. Licandro, A. Papagni, S. Maiorana, A. C. Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1092–1093.
 [23] K. H. Dötz, W. Kuhn, U. Thewalt, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1126–1132.
 [24] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1–S19.
 [25] J. Cornforth, V. A. Patrick, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 1453–1460.

[332/93]