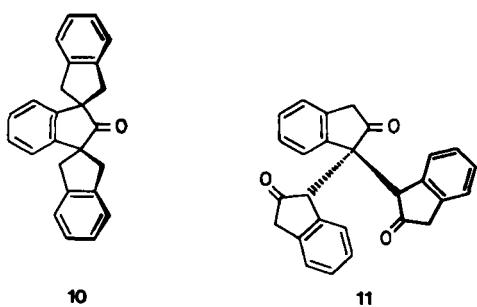


Wir untersuchten diese Reaktion als Funktion der Kettenlänge des Alkylierungsmittels, der Halogenid-Austrittsgruppe und der Ionenpaarstruktur^[51]:

- 1,2-Dibromethan liefert mit 2-Indanon nur das Spiroanellierungsprodukt **9a**, 1,3-Dibrompropan ergibt Gemische von **2b** und **8b**^[6], 1,4-Dibrombutan ergibt ein komplexes, nicht aufgetrenntes Produktgemisch, in dem laut NMR kein Enolether mehr enthalten ist;
- das Verhältnis von *C,C*- zu *C,O*-Alkylierungsprodukten (**2b**/**8b**) steigt beim Übergang von Dibrom- zu Diiodpropan, dem „weicherem“ Elektrophil, von 2:1 auf 5:1;
- dieses in THF-Lösung beobachtete Produktverhältnis wird durch Zugabe von Hexan erhöht und durch Zugabe von Hexamethylphosphorsäuretriamid erniedrigt^[5]; bei Verwendung von THF/Hexan (6:4) als Solvens ist das Produktverhältnis **2b**/**8b** 20:1.

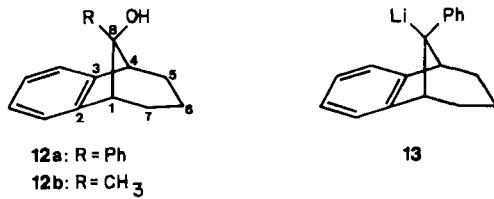
Auch in verdünnten Lösungen bilden sich erhebliche Mengen an oligomeren Produkten; in einem typischen Experiment (1,3-Dibrompropan, THF) beträgt die Ausbeute an **2b/8b** 31%. Die Trennung der Produkte gelingt durch Säulenchromatographie.

Die Variation des Alkylierungsmittels zeigt die Grenzen der Reaktion. α,α' -Dibrom-*o*-xylo liefert das zu 2 analogen Keton 3 (18%; Nebenprodukt: Dispiroverbindung 10 (5%)); mit 1,2-Bis(β -bromethyl)benzol entsteht kein *C,C*-Alkylierungsprodukt mehr. Bei Verwendung von 1,2-Dibrom-1,2-dihydrobenzocyclobuten kommt es zu einem Elektronentransferprozeß. Als Produkt einer oxidativen Kupplung entsteht das Trimer 11^[7].



Das Keton **2b** reagiert mit Organometallverbindungen (Phenyllithium, Phenylmagnesiumbromid, Methyllithium) diastereoselektiv zu den Alkoholen **12**, d. h. das Carbanion addiert sich stets *syn* zum Benzolfragment. Die Konfiguration des Alkohols **12a** (Tabelle 1) ist durch eine Röntgen-Strukturanalyse gesichert^[8]. Diese Befunde stehen in be-

merkenswertem Gegensatz zu den für **1a** beschriebenen Resultaten^[2]; letztere lassen nur geringe Diastereoselektivität erkennen, die zudem noch von der Art des organometallischen Agens abhängt. Der Angriff von Phenyllithium auf **3** liefert ebenfalls nur den Alkohol, in welchem die Phenylgruppe *syn* zum benachbarten Benzolsystem steht.



Die hier zugänglich gemachten Ketone und Alkohole gewinnen zusätzliche Bedeutung für das Studium ungewöhnlicher Carbanionstrukturen. So kann beispielsweise der aus **2b** gebildete Alkohol **12a** in den Methylether umgewandelt werden. Die reduktive Etherspaltung mit Lithium führt dann zum Benzyllithiumsystem **13**, bei dem sich eine intramolekulare „through-space“-Wechselwirkung zwischen der Carbanioneinheit und dem entfernten Benzol- π -System nachweisen lässt^[9].

Eingegangen am 3. Juni 1985 [Z 1332]

- [1] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5065.
- [2] F. R. S. Clark, J. Warkentin, *Can. J. Chem.* **49** (1971) 2223.
- [3] W. Huber, W. Irmen, J. Lex, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3889; K. Müllen, *Pure Appl. Chem.*, im Druck.
- [4] **6a** (Natriumsalz, erzeugt aus 2-Indanon mit Natriumhydrid): ^{13}C -NMR ($^2\text{H}_2\text{O}$)/THF, -10°C , 100 MHz): $\delta = 182.2$ (C-2); 152.6, 136.0, 126.7, 122.5, 117.8, 114.8 (C-arom.); 94.3 (C-3); 42.7 (C-1). $-\delta$ (^{13}C)-Werte von 5 siehe J. B. Lambert, S. M. Wharry, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5857.
- [5] R. Gompper, H.-H. Vogt, H.-U. Wagner, *Z. Naturforsch. B* **36** (1981) 1644.
- [6] Überschüssiges Natriumhydrid bewirkt die Reduktion des nicht-enolisierten Ketons **2b** zum Alkohol.
- [7] 11 zeigt stereodynamisches Verhalten (Rotation um die Interring-Einfachbindungen), als dessen Folge die NMR-Signale bei Raumtemperatur stark austauschverbreitert sind.
- [8] P. Baierweck, D. Hoell, J. Lex, K. Müllen, unveröffentlicht.
- [9] P. R. Peoples, J. B. Grutzner, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4709; D. Hoell, J. Lex, K. Müllen, noch unveröffentlicht.

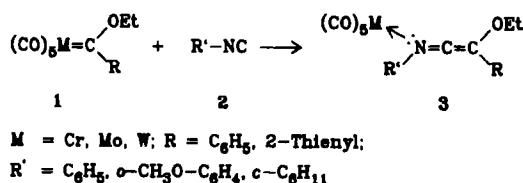
3-Aminoindole, Imidazolidine und Oxazolidine aus Isocyaniden und Carbenkomplexen durch metallinduzierte [4 + 2]- bzw. [3 + 2]-Cycloadditionen**

Von *Rudolf Aumann**, *Eberhard Kuckert* und
Heinrich Heinen

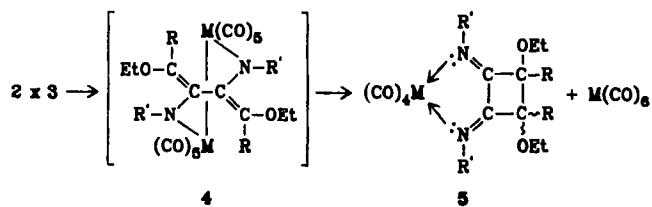
Aus Carbenkomplexen **1** und Isocyaniden **2** lassen sich einfach und in guten Ausbeuten Keteniminkomplexe **3**^[2] herstellen. Diese erweisen sich zunehmend als wertvolle und vielseitige Synthesereagenzien^[3,4]. Sie ermöglichen neuartige [2 + 2]^{-[3]}, [3 + 2]- sowie [4 + 2]-Cycloadditionen, die in jeweils charakteristischer Weise vom Carbonylmethylfragment gesteuert werden.

[*] Prof. Dr. R. Aumann, Dipl.-Chem. E. Kuckert, Ing. Chem. H. Heinen
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] Organische Synthesen mit Übergangsmetallen, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Ich danke Prof. Ugi für α -CH₃O-C₆H₄-NC. - 13. Mitteilung: [1].



In inerten Lösungsmitteln wandelt sich **3** bei 40–70°C unter Dismutation langsam durch templatgesteuerte symmetrische [2 + 2]-Cycloaddition zweier C=C-Bindungen zu 1,2-Bis(imino)cyclobutan-Komplexen **5** und $M(CO)_6$ um, wobei vermutlich die Zwischenstufen **4** durchlaufen werden^[3].



Mit C=O- und C=N-Gruppen von Aldehyden **6a** bzw. Isocyanaten **6b** oder Carbodiimiden **6c** reagiert **3a** rasch unter [3 + 2]-Cycloaddition^[5] zu Oxazolidin- **7a-c** bzw. Imidazolidinkomplexen **7d-i** unter Bildung einer M=C-Bindung zum mittleren C-Atom der CCN-Einheit (Tabelle 1).

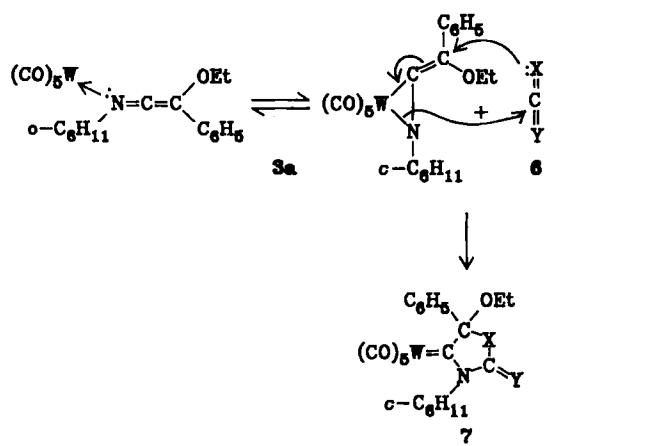


Tabelle 1. Synthese und physikalische Daten der Komplexe 7.

X	Y	Ausb. [%]	$\delta^{(13)\text{C}_{\text{Carbon}}}$	$\nu(\text{C=O})$ [cm $^{-1}$]	Fp [°C]	
7a	O	C ₆ H ₅ , H	78	241.9, 243.3	—	142 [a]
7b	O	CH ₃ , H	75	[b]	—	119 [a]
7c	O	C ₂ H ₅ , H	70	243.7, 243.3	—	131 [a]
7d	N—C ₆ H ₅	O	69	267.2	1766	168
7e	N—CH ₃	O	66	267.3	1757	120
7f	N—n-C ₄ H ₉	O	63	267.1	1770	114
7g	N—t-C ₄ H ₉	O	15	264.8	1760	128
7h	N—C ₆ H ₅	N—C ₆ H ₅	7	[b]	—	80
7i	N—c-C ₆ H ₁₁	N—c-C ₆ H ₁₁	24	[b]	—	156

[a] Als Diastereomerengemisch (Zusammensetzung siehe unten). [b] Nicht ermittelt.

Die Synthese von 7 gelingt im Eintopfverfahren durch Mischen der Komponenten 1, 2 und 6 in Ether. Der intermediär gebildete Keteniminkomplex 3a muß nicht isoliert werden. Mit zunehmendem Raumbedarf von 6 läuft die

[2+2]-Cycloaddition zu **5** der [3+2]-Cycloaddition zu **7** den Rang ab. **7a**–**7c** haben je zwei Chiralitätszentren und fallen dementsprechend als Diastereomerengemische an [$(S,R)/(R,S) : (S,S)/(R,R) = 1:2$ (**7a**), 1:1 (**7b**), 1:1 (**7c**)], die an Silicagel getrennt werden. Durch oxidative Zersetzung von **7d**–**7g** mit $\text{KMnO}_4/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in Aceton/Wasser lassen sich in hoher Ausbeute die Hydantoine **8** gewinnen (Tabelle 2).

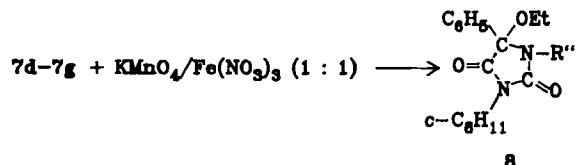


Tabelle 2. Synthese und physikalische Daten der Hydantoine 8.

R''	Ausb. [%]	Fp [°C]	$\nu(C=O)$ [cm $^{-1}$]
8a	C ₆ H ₅	73	128
8b	CH ₃	78	95
8c	<i>n</i> -C ₄ H ₉	80	Öl
8d	<i>t</i> -C ₄ H ₉	84	118

Die aus aromatischen Isocyaniden zugänglichen Keteniminkomplexe **3b** reagieren anders als die aliphatischen Derivate. *N*-Aryl-keteniminkomplexe **3b** addieren rasch zwei weitere Moleküle Arylisocyanid^[6] und bilden dabei unter [4 + 2]-Cycloaddition durch *ortho*-Angriff am *N*-Arylrest – vermutlich über die Zwischenstufen **9** und **10** – die 3-Aminoindolderivate **11** und **12** (Tabelle 3).

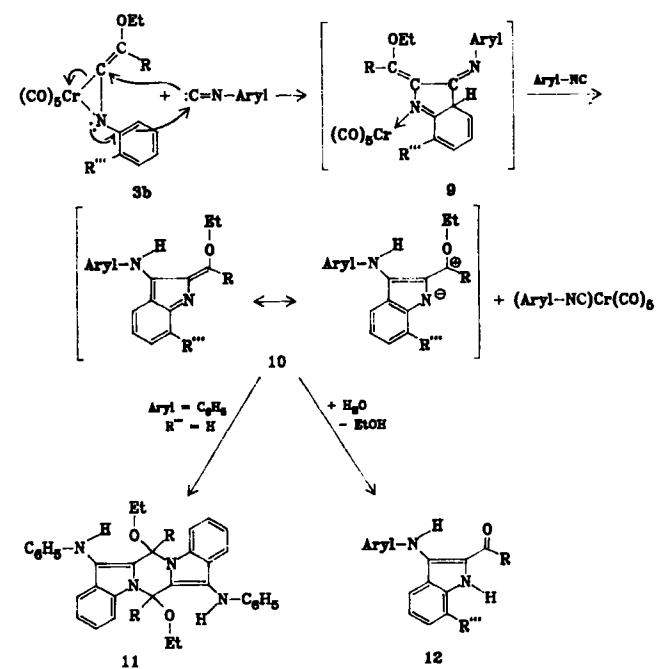


Tabelle 3. Synthese und Schmelzpunkte der 3-Aminoindolderivate 12.

R	R'''	Ausb. [%]	Fp [°C]
12a	C ₆ H ₅	H	72
12b	C ₆ H ₅	OCH ₃	65-70
12c	2-Thienyl	H	71

In wasserfreiem Ether dimerisiert die dipolare Zwischenstufe **10** zum Pyrazino-diindol **11**, das als farblose Nadeln ausfällt (50%, $F_p = 250^\circ\text{C}$). In Gegenwart von

Wasser hydrolysiert **10** zu 3-Arylamino-2-arylcarbonyl-indolen **12a–c**, die auf diesem Weg im Eintopfverfahren leicht zugänglich werden.

Arbeitsvorschriften

7a: Zu 400 mg (0.87 mmol) $[(CO)_2W=C(OEt)C_6H_5]$ und 250 mg (2.36 mmol) Benzaldehyd in 4 mL wasserfreiem Ether tropft man unter lebhaftem Rühren und unter Schutzgas 95 mg (0.87 mmol) Cyclohexylisocyanid in 1 mL Ether. Nach 20 h bei 25°C wird eingedampft, in wenig Toluol aufgenommen und an Silicagel chromatographiert (Säule 10×2 cm, Petrolether/Ether 4:1). Die gelbe Hauptfraktion enthält **7a**. Die Auf trennung in Diastereomere gelingt mit einer Säule 40×2 cm in Petrolether/Dichlormethan 5:1 (1. Fraktion 137 mg (23%), $F_p = 164^\circ C$; 2. Fraktion 270 mg (47%), $F_p = 150^\circ C$).

7d: 500 mg (1.09 mmol) $[(CO)_2W=C(OEt)C_6H_5]$ und 650 mg (5 mmol) Phenylisocyanid werden in 10 mL wasserfreiem Ether wie oben mit 120 mg (0.13 mL, 1.09 mmol) Cyclohexylisocyanid umgesetzt und aufgearbeitet. **7d** befindet sich in der orangen Fraktion. Ausb. 520 mg (69%), $F_p = 168^\circ C$.

12a: In einem luftdicht verschraubbaren 5 mL-Glasegefäß werden 326 mg (1 mmol) $[(CO)_2Cr=C(OEt)C_6H_5]$ in 1 mL Tetrahydrofuran (THF) (ca. 5% Wasser) gelöst und unter lebhaftem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 309 mg (3 mmol) Phenylisocyanid in 3 mL THF versetzt (ca. 30 min). Nach 4 h bei 70°C wird eingedampft, in wenig Benzol aufgenommen und chromatographiert (Silicagel, Säule 2×20 cm, Elution mit Petrolether/Ether 7:3 unter kontinuierlicher Erhöhung des Etheranteils). **12a** befindet sich in der gelben Hauptfraktion. Ausb. 224 mg (72%), $F_p = 143^\circ C$ (aus Dichlormethan/Petrolether bei $-15^\circ C$) [7]. Der farblose Vorlauf enthält ca. 250 mg $[(C_6H_5NC)Cr(CO)_3]$.

Eingegangen am 10. Juni,
in veränderter Fassung am 1. August 1985 [Z 1342/1343]

- [1] R. Aumann, E. Kuckert, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **101** (1968) 954; C. G. Kreiter, R. Aumann, *ibid.* **111** (1978) 1223.
- [3] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **118** (1985) 952; R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, *Angew. Chem.* **96** (1984) 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 223.
- [4] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [5] E. Kuckert, *Diplomarbeit*, Universität Münster 1984.
- [6] Beide Additionsschritte verlaufen angenähert gleich schnell, so daß zur vollständigen Umsetzung von **3b** zwei Äquivalente Arylisocyanid erforderlich sind. Eine Entscheidung, ob die Isocyanid-Ketenimin-Verknüpfung metallinduziert oder nach vorheriger Ligandenverdrängung erfolgt, läßt sich daher durch Änderung der stöchiometrischen Verhältnisse nicht treffen.
- [7] **12a:** 1H -NMR: $\delta = 8.80$ (br, 1 H, mit D_2O austauschbar, N—H, Indol), 7.95 (br, 1 H, mit D_2O austauschbar, N—H, NH—Ph), 7.83 („d“, 2 H, o-H von CO—Ph), 7.50 (m, 3 H, m- und p-H, CO—Ph), 7.42 (d, 1 H, H^4 , Indol), 7.32 (m, 2 H, H^6 , Indol), 7.28 („t“, 2 H, m-H, HN—Ph), 7.16 („d“, 2 H, o-H, HN—Ph), 7.03 (1 H, p-H, HN—Ph), 6.93 („t“, 1 H, H^3 , Indol). ^{13}C -NMR: $\delta = 186.16$ (s, CO—Ph), 142.25 (s, C^2 , Indol), 138.93 (s, i-C, HN—Ph), 137.66 (s, i-C, CO—Ph), 134.09 (s, C^3 , Indol), 131.39 (d, C^6 , Indol), 128.94 und 128.12 (je d, je 2 C, o- und m-C, CO—Ph), 128.64 (d, 2 C, m-C, HN—Ph), 127.52 (d, p-C, CO—Ph), 123.60 (d, C^4 , Indol), 122.14 (d, C^5 , Indol), 120.78 (s, C^2 , Indol), 119.77 (d, 2 C, o-C, HN—Ph), 119.39 (s, C^3 , Indol), 119.00 (d, p-C, HN—Ph), 112.33 (d, C^7 , Indol). — IR (KBr): $\nu(N-H) = 3400$ (scharf) und 3320 (br), 1590 (s, 2 sh), 1570 (s), 1530 (s), 1490 cm^{-1} (s). — FD-MS: m/z 312. — Molmasse (Beckmann) 304. — UV (Acetonitril): $\lambda_{max} (\lg \epsilon) = 258$ nm (4.37), 326 (4.20), 426 (3.99).

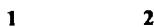
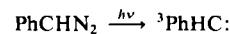
Reaktion von Phenylcarben mit Sauerstoff **

Von *Wolfram Sander**

Seit 1958, als *Horner* und *Kirmse* et al.^[1] die Reaktion von Diphenylcarben mit Sauerstoff beschrieben, ist der Mechanismus der Oxidation freier Carbene umstritten. Häufig wird ein Carbonyloxid als Primärprodukt postuliert^[1,2]. Das Carbonyloxid reagiert mit O_2 zu Ozon und der Carbonylverbindung^[2,9]; mit unumgesetztem Carben bildet es zwei Moleküle der Carbonylverbindung^[1]; es

kann sich aber auch zu einer Carboxyverbindung umlagern^[5,6,9]. In einigen Fällen wurde bei der Carbenoxidation eine Chemilumineszenz beobachtet^[2-5]. Ein direkter Nachweis des Carbonyloxids gelang bei Cyclopentadienyliden durch Matrix-Isolierung in Argon^[6] und bei Diphenylcarben durch zeitaufgelöste Spektroskopie^[7].

Wir untersuchten die Oxidation von Phenylcarben **2** in einer mit O_2 dotierten Argon-Matrix. Der O_2 -Gehalt der Matrix wurde zwischen 0.5 und 15% variiert; das Carben **2** erzeugten wir durch Photolyse von matrixisoliertem Phenyliazomethan **1**^[8].



Nach der Bestrahlung ($\lambda > 475$ nm, 8 K) von **1** wurden, neben geringen Anteilen unumgesetzten Ausgangsmaterials, Phenylcarben **2** (IR: $\nu = 747, 668 \text{ cm}^{-1}$), Benzaldehyd **3** ($1717, 830 \text{ cm}^{-1}$) und Benzoësäure **4** ($1757, 712 \text{ cm}^{-1}$) gefunden. Das Mengenverhältnis dieser Produkte hängt vom O_2 -Gehalt und der thermischen Behandlung der Matrix ab. Bei einem O_2 -Gehalt von 0.5% war **2** das Hauptprodukt; es bildeten sich nur Spuren **3** und **4**. Bei diesem O_2 -Gehalt ist die Wahrscheinlichkeit gering, daß ein Sauerstoffmolekül neben dem durch die Photolyse gebildeten Carben liegt. Die Diffusionsgeschwindigkeit von O_2 in festem Argon bei 8 K ist für einen merklichen Umsatz zu klein. Bei 4% O_2 war die Umsetzung fast vollständig, im IR-Spektrum fehlte die charakteristische Bande von **2** bei 668 cm^{-1} ^[8]. Bei 1% O_2 lagen freies Carben und Oxidationsprodukte in ähnlichen Anteilen vor und konnten IR-spektroskopisch leicht nebeneinander nachgewiesen werden.

Das Mengenverhältnis von **3** und **4** hängt von der thermischen Behandlung der Matrix ab. Bei kurzer Bestrahlungsdauer (1 h) und tiefstmöglicher Temperatur (8 K) war **3** das einzige nachweisbare Oxidationsprodukt. Bei längeren Bestrahlungszeiten (15 h), die zur vollständigen Umsetzung von **1** notwendig waren, wurde auch etwas **4** gebildet (Abb. 1). Durch kurzzeitiges Erwärmen der Matrix nach der Bestrahlung auf 27 K stieg der Anteil an **4** sprunghaft an, und der Anteil an **2** und **3** nahm ab.

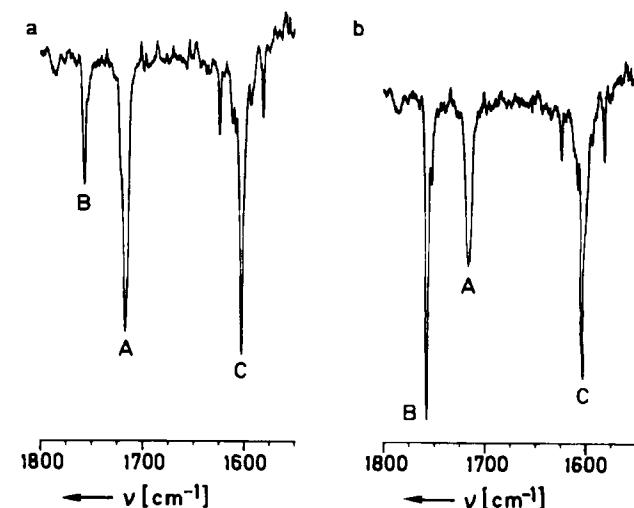


Abb. 1. Thermische Reaktion von Benzaldehyd **3** und $O(^{18})$ zu Benzoësäure **4**. IR-Spektren im Bereich der Carbonylschwingungen von **3** (A, 1717 cm^{-1}) und **4** (B, 1757 cm^{-1}). Zum Intensitätsvergleich dient eine Bande von unumgesetztem Phenyliazomethan **1** (C, 1603 cm^{-1}). a) 5 h Bestrahlung ($\lambda > 475 \text{ nm}$, 8 K) von **1** in Ar mit 1% O_2 ; b) wie a), jedoch anschließend 15 min auf 27 K erwärmt.

[*] Dr. W. Sander

Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. Dr. R. Gleiter danke ich für Unterstützung.