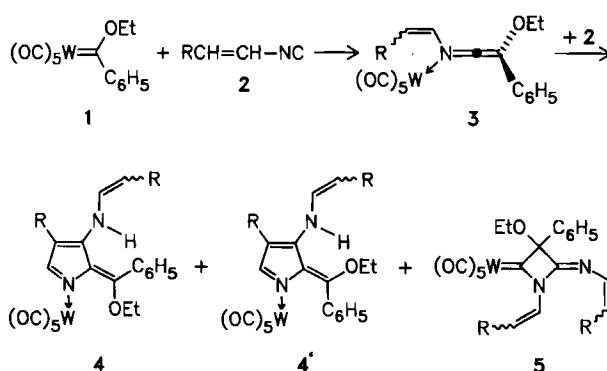


Stickstoff-Heterocyclen aus Carben-Komplexen und Alkenylisocyaniden**

Von Rudolf Aumann*, Eberhard Kuckert, Carl Krüger und Klaus Angermund

Durch Addition von Isocyaniden an Carben-Komplexe sind sehr unterschiedlich substituierte Ketenimin-Komplexe^[1] leicht und in guten Ausbeuten zugänglich. Sie können kristallin isoliert oder in situ weiter umgesetzt werden. Ihre Reaktivität unterscheidet sich charakteristisch von der metallfreier Ketenimin. Wir beschreiben hier neuartige Templatzsynthesen von vier-, fünf- und sechsgliedrigen N-Heterocyclen mit solchen Komplexen.

1 bildet mit Alkenylisocyaniden 2 bei 0°C in Hexan rasch 1:1-Addukte (3-Aza-1,2,4-pentatrien-Komplexe) 3, die mit protischen Nucleophilen als Aminocarben-Komplexe^[1] abgefangen werden können. Fehlen geeignete Reaktionspartner, so addiert 3 ein zweites Molekül 2. Dabei entstehen in Konkurrenz die 1-Azafulven-Komplexe 4 und 4' durch [4+1]-Cycloaddition sowie die Azetidin-2-yliden-Komplexe 5 durch [3+1]-Cycloaddition.

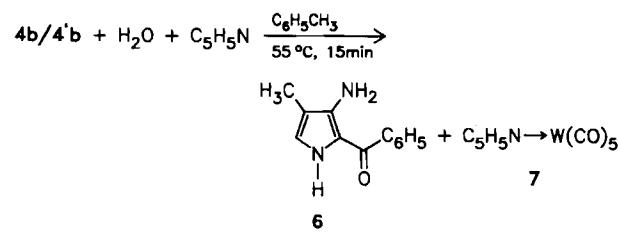


a, R = H; b, R = CH₃

4a : 4'a : 5a = 5 : 1 : 2 (80%); 4b : 4'b : 5b = 5 : 1 : 3 (93%)

4/4' fallen in Form roter Kristalle aus der Reaktionslösung aus. Sie sind stabiler als metallfreie 1-Azafulvene^[2] und daher als Depotverbindungen geeignet. Allerdings konnten sie nicht getrennt werden, da sie sich in Lösung ineinander umwandeln. Ihre Strukturen wurden anhand spektroskopischer Daten zugeordnet (Tabelle 1).

4b/4'b liefern bei der Hydrolyse in Gegenwart von Pyridin neben Pentacarbonyl(pyridin)wolfram 7 das 3-Amino-2-benzoyl-4-methylpyrrol 6 in 90% Ausbeute.



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

Prof. Dr. C. Krüger [*], Dr. K. Angermund [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 101353, D-4330 Mülheim/Ruhr I

[+] Röntgen-Strukturanalyse

[**] Organische Synthesen mit Übergangsmetall-Komplexen, 24. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und
dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 23. Mitteilung: R.
Aumann, H. Heinen, C. Krüger, *Chem. Ber.*, im Druck.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen 4a, 4'a, 5a, 6, 9 und 11 [a].

4: ¹H-NMR: δ = 7.95 und 5.52 (je 1 H, je d, AX-System, 3J = 1.9 Hz; H2 und H3), 7.73 und 7.49 (2 H bzw. 3 H, je m; C₆H₅), 6.14 (1 H, ddd, 3J = 15.0, 11.0 und 8.2 Hz; NH-CH=CH₂), 4.69 (1 H, br. d, 3J = 11.0 Hz; NH, durch den Anisotropie-Effekt von C₆H₅ zu niedrigen Frequenzen verschoben), 4.03 (1 H, d, 3J = 8.2 Hz; NH-CH=CH₂), 3.63 (1 H, d, 3J = 15.0 Hz; NH-CH=CH₂), 4.08 und 1.48 (2 H bzw. 3 H; C₂H₅). – ¹³C-NMR: δ = 199.76 und 203.00 (1:4; cis- und trans-CO), 166.95 (d; C₂), 162.03 (C-OEt), 153.40, 132.02 und 130.16 (C4, C5 und i-C von C₆H₅), 131.72 und 93.24 (N-CH=CH₂); 98.05 (d; C3), 131.94, 130.69 und 128.88 (1:2:2; C₆H₅), 67.65 und 15.23 (C₂H₅). – IR (Hexan; ν (C=O)): $\tilde{\nu}$ = 2060(10), 1920(100), 1898(70) cm⁻¹

4'a: ¹H-NMR: δ = 8.59 (1 H, br. d, 3J = 11.4 Hz; NH), 7.90 und 5.73 (je 1 H, je d, AX-System, 3J = 1.9 Hz; H2 und H3), 7.6-7.4 (5 H, m; C₆H₅), 6.64 (1 H, ddd, 3J = 15.2, 11.4 und 8.0 Hz; NH-CH=CH₂), 4.60 (1 H, d, 3J = 15.2 Hz; NH-CH=CH₂), 4.45 (1 H, d, 3J = 8.0 Hz; NH-CH=CH₂), 3.95 und 1.39 (2 H bzw. 3 H; C₂H₅)

5a: ¹H-NMR: δ = 7.40 (5 H, m; C₆H₅), 7.18, 6.66 und 5.65 (je 1 H, dd mit 3J = 15.8 und 9.3 Hz, d mit 3J = 15.8 Hz, d mit 3J = 9.3 Hz; N_{Ring}-CH=CH₂), 6.60, 5.40 und 5.00 (je 1 H, dd mit 3J = 14.6 und 7.2 Hz; d mit 3J = 14.6 Hz, d mit 3J = 7.2 Hz; C=N-CH=CH₂), 3.66 und 3.45 (je 1 H, je q von AB-System; diastereotope O-CH₂), 1.39 (3 H; CH₃). – ¹³C-NMR: δ = 285.75 (d, 1J (¹⁸W-C) = 107.8 Hz; W=C), 203.62 und 195.29 (1:4; W(CO)₅), 160.03 (C=N), 136.01 und 116.34 (N_{Ring}-CH=CH₂), 130.97 und 113.97 (=N-CH=CH₂), 134.87 (i-C von C₆H₅), 128.99, 128.93 und 125.40 (1:2:2; C₆H₅), 100.24 (C-OEt), 62.38 und 14.97 (OC₂H₅). – IR (Hexan; ν (C=O)): $\tilde{\nu}$ = 2070 (68), 1978 (45), 1944 (100), 1925 (90) cm⁻¹. – MS: m/z 564 (M⁺, 1.4%), 314 (3), 287 (3.5), 187 (60), 158 (20), 106 (18), 105 (100), 77 (36)

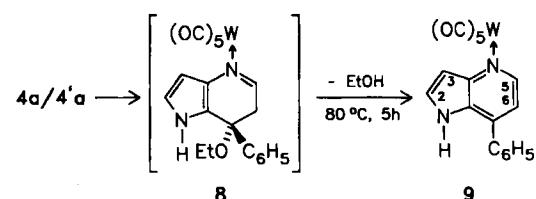
6: ¹H-NMR: δ = 7.83 (1 H, br. d, 3J = 3.2 Hz; NH), 7.67 und 7.48 (3 H bzw. 2 H, je m; C₆H₅), 6.61 (1 H, d, 3J = 3.2 Hz, Aufspaltung verschwindet bei Zugabe von D₂O; H5), 5.00 (2 H, br. s; NH₂), 1.97 (3 H, s; CH₃). – IR (KBr): ν (NH): $\tilde{\nu}$ = 3451 (Pyrrol), 3340 und 3310 cm⁻¹ (NH₂); ν (CO) und δ (NH): $\tilde{\nu}$ = 1610, 1580 und 1550 cm⁻¹. – MS: m/z 200 (M⁺, 86%), 199 (100), 123 (40), M⁺ - C₆H₅), 105 (20), 95 (28, M⁺ - C₆H₅CO), 77 (55)

9: ¹H-NMR: δ = 8.76 (1 H, br. d, 3J = 2.2 Hz, Signal verschwindet bei Zugabe von D₂O; NH), 7.64-7.54 (6 H, m; C₆H₅ und H3), 8.81 und 7.06 (je 1 H, AX-System, 3J = 5.6 Hz; H5 und H6), 7.03 (1 H, dd, 3J = 3.5 und 2.2 Hz, letztere Kopplung verschwindet bei Zugabe von D₂O; H2). – IR (Hexan; ν (C=O)): $\tilde{\nu}$ = 1933 (100), 1921 (57) cm⁻¹. – IR (KBr; ν (NH)): $\tilde{\nu}$ = 3420 cm⁻¹. – MS: m/z 490 (M⁺ - CO, 0.5%), 462 (3), 406 (6), 378 (7), 349 (4), 323 (4), 194 (100, Ligand), 166 (20), 140 (28), 129 (23), 115 (14)

11: ¹H-NMR: δ = 7.46-7.36 (5 H, m; C₆H₅), 6.62, 5.97 und 5.08 (je 1 H, dd mit 3J = 16.2 und 9.3 Hz, d mit 3J = 16.2 Hz, d mit 3J = 9.3 Hz; N_{Ring}-CH=CH₂), 6.91, 5.30 und 4.86 (je 1 H, dd mit 3J = 14.9 und 7.5 Hz, d mit 3J = 14.9 Hz, d mit 3J = 7.5 Hz; C=N-CH=CH₂), 3.77 und 3.68 (je 1 H, je q von AB-System; diastereotope O-CH₂), 1.34 (3 H, t; CH₃). – ¹³C-NMR: δ = 168.01 (C=O), 155.72 (C=N), 132.91 (i-C von C₆H₅), 128.85, 125.71 und 123.00 (2:2:1; C₆H₅), 137.64 und 112.69 (N_{Ring}-CH=CH₂), 129.29 und 106.80 (=N-CH=CH₂), 97.92 (C-OEt), 63.19 und 15.02 (OC₂H₅). – IR (KBr; ν (C=O)): $\tilde{\nu}$ = 1824 cm⁻¹. – MS: m/z 256 (M⁺, 1.2%), 228 (1.8), 187 (3.2), 162 (18), 134 (8), 105 (100), 77 (38)

[a] ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in CDCl₃; 70 eV-Massenspektren.

Die Thermolyse von 4a/4'a ergibt den Pyrrolo[3,2-b]pyridin-Komplex 9 durch metallinduzierte Cyclisierung. Vermutlich wird 8 als Zwischenstufe durchlaufen.



Die Bildung von 4/4' aus 1 und 2 entspricht der Synthese von Indolen aus Carben-Komplexen und aromatischen Isocyaniden^[1]. Die Bildung von Azetidin-2-yliden-Komplexen 5 hingegen muß als Prototyp einer neuartigen [3+1]-Cycloaddition von Keteniminen angesehen werden. Sie wird durch die Wanderung der W(CO)₅-Gruppe vom N-Atom zum zentralen C-Atom der C=C=N-Einheit be-

günstigt, da hierbei eine besonders stabile Aminocarbenstruktur entsteht.

Die Komplexe **5** lassen sich nach dem Abtrennen der **4/4'**-Kristalle durch Chromatographie der Mutterlaugen leicht isolieren. Sie sind kristallin an Luft beständig. **5b** wurde aus einem ca. 10 : 1-Gemisch von *cis*- und *trans*-**2b**^[3] synthetisiert. Man erhält dabei ein 15 : 1 : 1-Gemisch dreier Stereoisomere, die sich durch die relativen Konfigurationen der C=C-Bindungen unterscheiden. Ihre Strukturen wurden spektroskopisch bestimmt. Das Isomer **5b**, das an beiden C=C-Bindungen *cis*-konfiguriert ist, entsteht erwartungsgemäß als Hauptprodukt [**5b**(*cis/cis*): R_f (Petrolether) = 0.14, F_p = 107°C; **5b**(*cis/trans*): R_f (Petrolether) = 0.42, F_p = 101°C; **5b**(*trans/cis*): R_f (Petrolether/Ether = 50/1) = 0.7, F_p = 80°C]. Die Struktur des zu **5a** analog gebauten 3-Ethoxy-3-methylazetidin-2-yliden-W(CO)₅ **5c** (CH₃ statt C₆H₅ in **5a**) wurde kristallographisch bestimmt (Abb. 1).

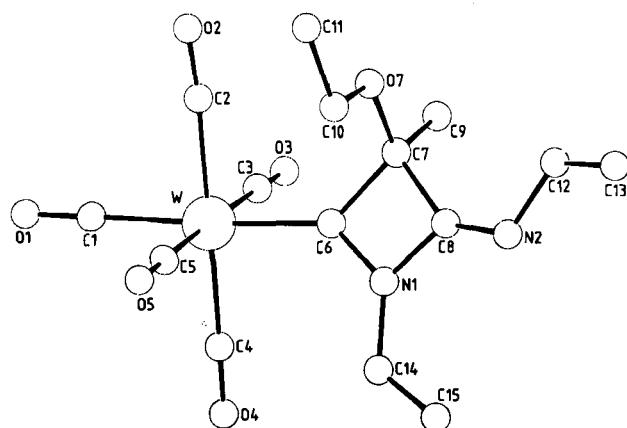
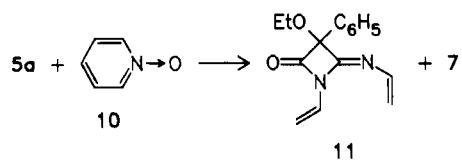


Abb. 1. Struktur von **5c** im Kristall [4]. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-W 2.044(6), W-C6 2.137(5), C6-C7 1.558(7), C6-N1 1.360(6), C7-C8 1.546(7), N1-C14 1.408(7), C14-C15 1.295(9), N1-C8 1.430(7), C8-N2 1.260(7), N2-C12 1.408(8), C12-C13 1.299(9); W-C6-C7 133.0(3), W-C6-N1 137.0(4), C7-C6-N1 89.9(4).

Mit Pyridin-N-oxid **10** in Toluol erhält man aus **5a** in 88% das β -Lactam **11**.



Im Gegensatz zu **1** bildet [(OC)₄Fe=C(OEt)C₆H₅] sowohl mit aliphatischen als auch mit aromatischen Iso-cyaniden praktisch quantitativ die **5** entsprechenden (OC)₄Fe-azetidin-2-yliden-Komplexe, die sich oxidativ glatt in β -Lactame umwandeln lassen^[5].

Experimentelles:

4a, **4'a** und **5a** aus **1** und **2a**: Zu 458 mg (1.00 mmol) **1** in 20 mL Hexan werden bei 0°C (Schutzgas) 106 mg (2.00 mmol) **2a** unter Rühren getropft. Bei -15°C fallen dunkelrote Kristalle von **4a/4'a** (338 mg, 60%, Zers. ab 66°C) aus. Durch Chromatographie der Mutterlaugen (Kieselgel, Säule 20 x 2 cm, Petrolether/Ether = 50/1) erhält man 113 mg (20%) **5a**, R_f = 0.7, F_p = 97°C. **4** und **4'** liegen in Lösung in einem 5 : 1-Gleichgewicht vor und wurden daher gemeinsam vermessen.

6 durch Hydrolyse von **4b/4'b**: 300 mg (0.51 mmol) **4b/4'b** werden in 3 mL Toluol/Pyridin/Wasser = 1/1/1 unter Rühren erwärmt (15 min, 55°C). Die nur noch schwach rote Lösung wird eingedampft. Man nimmt in Dichlormethan auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 x 2 cm, Petrolether/Ether = 1/1). Nach einem gelben Vorlauf mit 170 mg (83%) **7** erhält man eine schwach gelbe Fraktion mit **6** (R_f = 0.15, 92 mg, 90%, F_p = 135°C)

9 durch Thermolyse von **4a/4'a**: **4a/4'a** wird in Toluol erwärmt (5 h, 80°C); Aufarbeitung durch Chromatographie an Kieselgel (Ether/Petrolether = 1/1), gelbe Kristalle aus Petrolether/Ether = 4/1, F_p = 150°C (Zers.)

11 durch oxidative Zersetzung von **5a**: **5a** wird mit einem Äquivalent Pyridin-N-oxid in Toluol erwärmt (15 min, 80°C). Aufarbeitung durch Chromatographie liefert neben gelbem **7** farblose Kristalle von **11**, F_p = 37°C

Eingegangen am 26. Januar,
veränderte Fassung am 16. März 1987 [Z 2067]

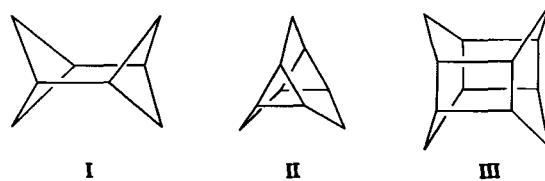
- [1] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2289.
- [2] C. F. Candy, R. A. Jones, *J. Chem. Soc. B* 1971, 1405; R. A. Jones, G. P. Beans, *Org. Chem. (N.Y.)* 34 (1977) 425.
- [3] T. Saegusa, I. Murase, Y. Ito, *Tetrahedron* 27 (1971) 3795.
- [4] **5c**: Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); a = 8.375(2), b = 9.167(4), c = 12.921(6) Å, α = 75.41(3), β = 80.05(2), γ = 71.93(2)°, Z = 2; μ_{Ku} = 65.25 cm⁻¹ (λ = 0.71069 Å), 5254 Reflexe gemessen ($\pm h, \pm k, \pm l$), davon 3919 beobachtet ($|I| \geq 2\sigma(I)$), 217 verfeinerte Parameter; R = 0.032, R_{w} = 0.032 ($w = 1/\sigma^2(F_0)$), Restelektronendichte ρ = 1.55 eÅ⁻³, analytische Absorptionskorrektur (min 1.180, max 1.717). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52378, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* 120 (1987), im Druck.

Diasteran (Tricyclo[3.1.1.1^{2,4}]octan)**

Von Andreas Otterbach und Hans Musso*

Professor Gerhard Quinkert zum 60. Geburtstag gewidmet

Diasteran **I**, das Anfangsglied der Reihe der Asterane **I**, **II**^[1a] und **III**^[1b] war bisher unbekannt. In den Asteranen kommen sich die axialen Wasserstoffatome an Bug und Heck der Boot-Cyclohexaneinheiten („endo-1,4-H-Atome“) sehr nahe. Nach Kraftfeldrechnungen (MM 1) hat Diasteran **I** eine Spannungsenergie von 94 kcal/mol^[2].



I

II

III

Die Abstoßung der aufeinandergedrückten *endo*-1,4-H-Atome (Abstand 1.98 Å) dürfte mit ca. 5 kcal/mol nicht ausreichen, um einen Twist aus der D_{2h} -Symmetrie heraus zu bewirken. Die Synthese von **I** ist schon auf verschiedenen Wegen versucht worden^[3,4], unter anderem auch, um zu beweisen, daß es bei der Hydrierung von Cuban **16**^[5] nicht gebildet wird. Uns gelang jetzt, Diasteran **I** aus Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decen **5** durch doppelte Ringverengung darzustellen.

Zuerst hatten wir versucht, ausgehend vom *anti*-Diolef in **1**^[6] die Ringverengung in beiden Molekülhälften gleichzeitig zu erreichen: **1** wurde hydroboriert, und die isomeren *exo*-3,7- und *exo*-3,8-Diole wurden getrennt und mit Chromtrioxid in Pyridin zu den 3,7- bzw. 3,8-Dionen **2** oxidiert. Die entformylierende Diazogruppenübertragung ergab mit **2** nur ein Monodiazoketon in geringer Aus-

[*] Prof. Dr. H. Musso, Dr. A. Otterbach
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

[**] Asterane, 18. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert; wir danken den Damen A. Kuiper, P. Lang, I. Maier, I. Roßnagel, I. Süß und Herrn U. Tanger für zahlreiche Spektren, Gaschromatogramme und Elementaranalysen sowie Herrn U. Kasten für experimentelle Mitarbeit. – 17. Mitteilung: G. Kaiser, H. Musso, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2266.