

Neue synthetische Methoden (74)

Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet

klassischen“ Synthesebausteinen erheblich erweitern. Praktisch jede funktionelle Gruppe kann an Metallreste gebunden werden und erfährt dabei eine Reaktivitätsänderung. Am Beispiel von Ketenimin^[1] wird hier gezeigt, wie sich die Reaktivität^[1] durch Komplexbildung ändert

Das Potential klassischer Syntheseverfahren mit typisch „organischen“ Reaktivitätsmustern und Selektivitäten lässt sich durch Einbeziehung von Metallkomplexen als „nicht-

Koordinationstyp		L_nM	R^1	R, R	Lit.
einkernige Komplexe					
Typ A $\eta^2(C=N)$		$[V(C_5H_5)_2]$	Ph	Me	[4]
		$[Fe(CO)_2[P(OMe)_3]_2]$	<i>p</i> -Tolyl	Me	[5]
		$[Ni(CNtBu)_2]$	<i>t</i> Bu	Ph	[6]
		$[U(C_5H_5)_3]$	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁	CN	[7]
Typ B $\eta^2(C=C)$		$[Fe(CO)_3]$	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁	CN	[8]
		$[Fe(CO)_2(C_5H_5)]^\oplus$	H	CH-PPH ₂ Me	[9]
		$[OsCl(PPh_3)_2NO]$	<i>p</i> -Tolyl	C(CO ₂ Me)=CH ₂	[10]
				OMe	
Typ C $\eta^1(N)$		$[Cr(CO)_5]$	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁	H	[11]
				H	
Typ D $\sigma(N)$ (1-Aza- allenyl)		$[SnEt_3]$		H	[12]
		$[Fe(CO)_2(C_5H_5)]$		Et	[13]
		$[Ir(tcnc)CO(PPh_3)_2] [a]$		CN	[14]
				C(CN) ₂ CH ₂ Ph	
Typ E $\sigma(C)$ (3-Aza- allenyl)		$[Mn(CO)_2(C_5H_5)]^\oplus$	<i>t</i> Bu	CN	[15]
		$[Re(CO)_2(C_5H_5)]^\oplus$	<i>t</i> Bu	Ph	[16]
Typ F $\sigma(O)$		$[Th(C_5Me_5)_2Cl]$	<i>p</i> -Tolyl	CH ₂ <i>t</i> Bu	[17]
zweikernige Komplexe					
Typ G $\mu, \eta^3(C=C=N)$ (1-Azaallyl)		$[Fe(CO)_3]$	Ph	Ph	[18]
				Ph	
Typ H $\mu, \eta^2(C=C=N)$		$[Mo(CO)_2(C_5H_5)]$	<i>p</i> -Tolyl	Ph	[5]
				Ph	

[*] Nach den IUPAC-Regeln sind Ketenimine als 1-Alkenyldenamine zu benennen. In den Chemical Abstracts wird „ketenimine“ jedoch weiter verwendet.

und wie Keteniminkomplexe vielseitig und gewinnbringend als Synthesebausteine eingesetzt werden können.

Der präparative Nutzen neuer Synthesebausteine steht und fällt mit der Verfügbarkeit von Ausgangsmaterialien. In unserem Fall sind dies Carbenkomplexe^[2] und Isocyanide^[3], die in großer Variabilität und leicht zugänglich sind. Bevor Synthesen und Reaktionen von Keteniminkomplexen vorgestellt werden, seien zunächst deren Koordinationsverhältnisse erläutert.

2. Klassifizierung von Keteniminkomplexen

Mit Ketenimininen als Liganden lassen sich mindestens acht Komplextypen verwirklichen, deren charakteristische Strukturmerkmale in Tabelle 1 zusammengefaßt sind. Die Komplexierung an *Zweielektronen*-Acceptoren L_nM kann seitlich über die C=N- oder die C=C- π -Bindung oder endständig über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom erfolgen (Typen A–C). Elektronenreiche Metallreste und elektronenziehende Substituenten am Ketenimin scheinen die Koordination über π -Bindungen (Typen A und B) zu begünstigen. Dabei ist der Ligand jeweils stark abgewinkelt. In Komplexen vom Typ A ist die CN-Bindung bis auf Einfachbindungs-länge gedehnt und die $\nu(N=C=C)$ -Bande im IR-Spektrum bathochrom verschoben (Tabelle 2). Elek-

Tabelle 2. Einige Struktur- und Schwingungsparameter von Keteniminkomplexen des Typs A (siehe Tabelle 1; die dort aufgeführten Komplexe werden hier lediglich durch Angabe des Metalls gekennzeichnet).

M	$\angle N-C-C$ [°]	$d(C-N)$ [pm]	$d(C-C)$ [pm]	$\bar{\nu}(NCC)$ [cm ⁻¹] [a]
V [4]	140.5(8)	137.1(9)	132.0(9)	1670
Fe [5]	137.6(15)	134.4(21)	138.3(23)	
Ni [6]	144.2(4)	124.5(4)	138.6(5)	1710
U [7]	122.(2)	139.(4)	133.(3)	

[a] In freien Ketenimininen bei ca. 2050–2000 cm⁻¹.

tronenarme Metallreste können über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom (Typ C) koordiniert werden. Das N=C=C-Gerüst bleibt dabei fast linear. Die Atomabstände ändern sich im Vergleich zu denen metallfreier Ketenimine kaum. Dennoch bestehen grundlegende Reaktivitätsunterschiede zwischen Ketenimininen und Komplexen vom Typ C (siehe Abschnitte 4–7). An *Einelektronen*-Acceptoren L_nM kann die N=C=C-Einheit über das Stickstoffatom, das terminale Kohlenstoffatom oder eine Seitenkette gebunden werden (Typen D–F in Tabelle 1). Die Eigenschaften dieser σ -Komplexe unterscheiden sich erheblich von denen der π -Komplexe. Wegen ihrer Mittelstellung besonders interessant sind π, σ -Komplexe vom Typ G. Bei diesen ist das ursprünglich orthogonale π -System des Liganden so „entkoppelt“, daß eine π -Allyl- und eine σ -Bindung zu einem *Vierelektronen*-Acceptor möglich wird. Ebenfalls ein π, σ -Komplex ist der Komplex typ H, in dem die C=C-Bindung frei bleibt.

Man sollte sich hüten, einzig aus Strukturparametern von Komplexen auf deren Reaktivität zu schließen, da hierbei der Übergangszustand einer Reaktion völlig außer acht bliebe. Dennoch kann man mit Sicherheit davon ausgehen, daß die Komplextypen A–H unterschiedlich reagieren. Ihre Reaktionen, soweit bisher untersucht, zeigen keine Ähnlichkeit mit denen metallfreier Ketenimine. Die

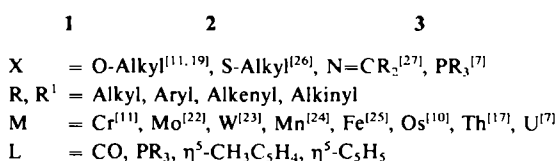
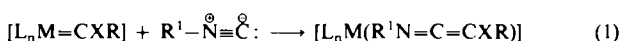
Komplexierung bewirkt eine Reaktivitätsumpolung, und durch die Wahl des Koordinationstyps, des Metalls und der Liganden läßt sich die Reaktivität eines bestimmten Substrats über einen weiten Bereich und graduell verändern.

3. Synthese von Keteniminkomplexen

Ketenimine mit unterschiedlichen Substitutionsmustern sowie deren *N*-oder *C*-metallierten oder *N*-alkylierten Derivate lassen sich besonders einfach in der Ligandensphäre von Übergangsmetallkomplexen durch C=C-Kupplung aufbauen. Hierzu kann man Carben-^[11, 19] oder Carbin-komplexe^[15, 16] mit Isocyaniden umsetzen oder umgekehrt Isocyanidkomplexe mit Carbenquellen (z. B. Diazoalkanen)^[6]. Auch elektrophil induzierte σ, π -Umlagerungen von α -Cyanalkylliganden^[9], Insertionen von Cyanolefinen in M-H- oder M-C-Bindungen^[12–14], oxidative Additionen von α -Chlorenaminen (oder geeigneten Vorstufen)^[20] an Carbonylmetallate sowie die Einführung von Tricyanmethanidliganden^[21] führen zum Ziel. Nur vereinzelt sind Keteniminkomplexe direkt durch Komplexierung freier Ketenimine hergestellt worden^[5, 18].

3.1. Addition von Isocyaniden an Carbenkomplexe

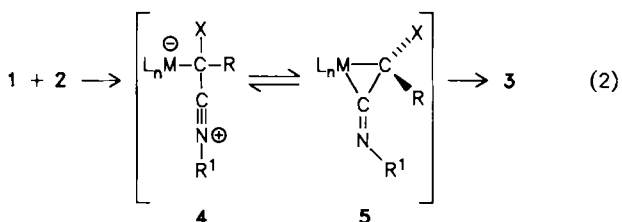
Carbenkomplexe **1** addieren ein Äquivalent Isocyanid **2** und bilden dabei unter 1,2-Insertion der N \equiv C- in die M=C-Bindung Keteniminkomplexe **3**^[11, 19] [Gl. (1)].



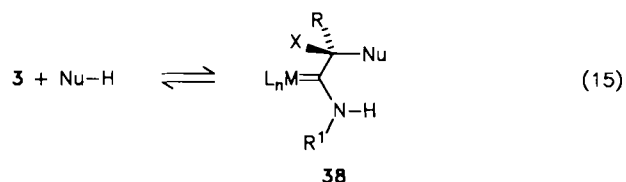
Für Synthesen besonders vielseitig einsetzbar sind funktionalisierte Keteniminkomplexe **3**, die aus Heterocarbenkomplexen **1**^[7, 11, 19, 26, 27] in großer Vielfalt zugänglich sind und meist in situ weiter umgesetzt werden.

Die Insertion von Isocyaniden in M=C-Bindungen ist nicht metallspezifisch. Komplexe **3** mit $M = V^{[4]}, Cr^{[11c]}, Fe^{[5, 8]}, Ni^{[6]}, Os^{[10]}, Th^{[17]}$ und $U^{[7]}$ sind bisher kristallographisch charakterisiert worden.

Die Kupplung von Isocyaniden mit (elektronenarmen) Carbenliganden verläuft vermutlich mehrstufig über Ylid-Komplexe **4**^[28] und/oder unter Ladungsausgleich über Metallacyclopropane **5**^[29] [Gl. (2)].

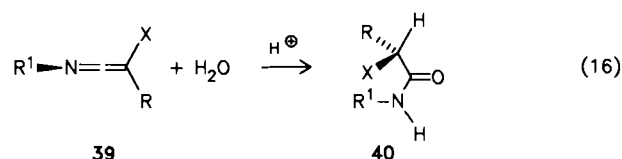


Das Isocyanid wird am Carbenkohlenstoffatom von der metallabgewandten Seite addiert. Hierfür spricht zumin-

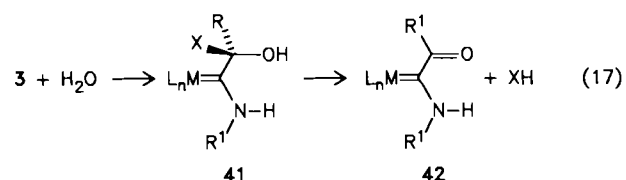


$\text{Nu-H} = \text{R}'\text{O-H}, \text{R}'\text{S-H}, \text{R}'_2\text{N-H}$

$\text{L}_n\text{M} = [\text{Cr}(\text{CO})_5], [\text{Mo}(\text{CO})_5], [\text{W}(\text{CO})_5],$
 $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)], [\text{Fe}(\text{CO})_4]$

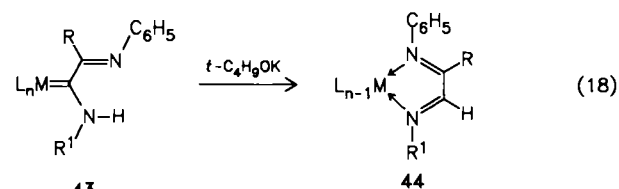


$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5; \text{R}' = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}; \text{X} = \text{OEt}$



$\text{L}_n\text{M} = [\text{Cr}(\text{CO})_5], [\text{Mo}(\text{CO})_5], [\text{W}(\text{CO})_5],$
 $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)], [\text{Fe}(\text{CO})_4]$

Die Addition von Nu-H an **3** ist reversibel. Mit sperrigen Substraten (z. B. *t*-C₄H₉SH) lässt sich die Rückbildung des Keteniminkomplexes beim Erwärmen des entsprechenden Aminocarbenkomplexes nachweisen^[42]. In Konkurrenz zur Rückreaktion isomerisieren Aminocarbenkomplexe unter 1,2-N/C-Wasserstoffwanderung zu Aldimin-komplexen^[42]. Das Kondensationsprodukt **43** aus **3** und Anilin z. B. lagert thermisch zu **44** um [Gl. (18)]. Die Um-



$\text{L}_n\text{M} = [\text{W}(\text{CO})_5], \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}' = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$

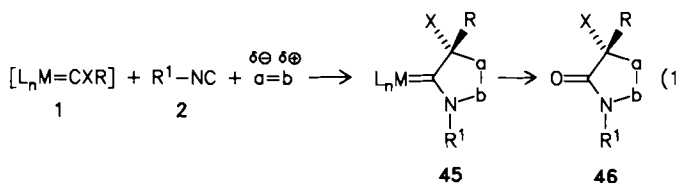
wandlung wird durch Basen wie *t*-C₄H₉OK in THF katalysiert. Interessant ist die Bruttoreaktion **3** → **44**, die einer metallinduzierten 1,2-Addition von Nu-H an die C=C-Bindung des Keteniminliganden (und anschließender XH-Abspaltung) entspricht und somit die umgekehrte Regiochemie entsprechender Additionen an metallfreies **39** [Gl. (16)] aufweist.

Da sich Keteniminkomplexe einerseits durch Addition von Isocyaniden an Carbenkomplexe bilden und andererseits durch Addition von Nu-H in (Amino)carbenkomplexe umwandeln lassen, sollte es möglich sein, nach diesem Prinzip stufenweise Kohlenstoffketten aufzubauen.

4.1.2. [3+2]-Cycloadditionen

Die 1,3-dipolaroiden Eigenschaften von **3** ermöglichen [3+2]-Cycloadditionen von Verbindungen a=b mit polari-

sierten Doppelbindungen, z. B. von Aldehyden oder Isocyanaten zu Oxazolidin-**45a** bzw. Imidazolidinkomplexen **45b** [Gl. (19)]. Analog wurden die heterocyclischen Carbenkomplexe **45c-e** erhalten. Die Umsetzungen lassen



$\text{L}_n\text{M} = [\text{W}(\text{CO})_5]$ ^[23, 43], $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)]$ ^[31]

$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5; \text{X} = \text{OEt}$

$\text{R}' = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

a=b: **a**, O=CHR'^[31, 43]; **b**, R'N=CO^[23]; **c**, R'N=CNR'^[31, 42]; **d**, S=CS^[31]; **e**, S=CNR'^[31]

sich unter milden Bedingungen und bequem als Dreikomponenten-Reaktionen ohne Isolierung der intermediären Keteniminkomplexe durchführen^[23, 31, 43]. Die Addition wird jedoch durch sperrige Substituenten stark verlangsamt. Durch oxidative Zersetzung von **45b** (R' = *cyclo*-C₆H₁₁) mit KMnO₄/Fe(NO₃)₃ wurden bisher nicht zugängliche 5-Ethoxyhydantoine **46b** erhalten.

4.1.3. [3+1]-Cycloadditionen

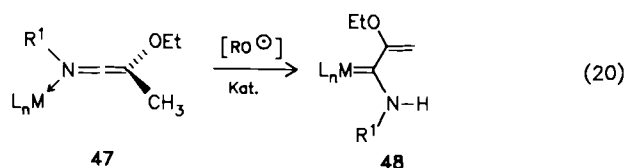
Die Tendenz zur Bildung von Aminocarben- aus Keteniminkomplexen ermöglicht [3+1]-Cycloadditionen von **3** mit Isocyaniden (Abschnitte 5.2 und 5.3) oder Vinylidenliganden (Abschnitt 6.1) zu Vierringheterocyclen.

4.2. Isomerisierungen

Keteniminkomplexe sind thermolabil und isomerisieren unter gewissen Voraussetzungen zu Aminocarben- oder Nitrilkomplexen.

4.2.1. Ketenimin/Aminocarben-Umlagerungen

C-Alkylketeniminkomplexe **47** lagern unter 1,4-C/N-Wasserstoffwanderung leicht in Alkenyl(amino)carbenkomplexe **48**^[11a] um [Gl. (20)]. Die Reaktion kann durch

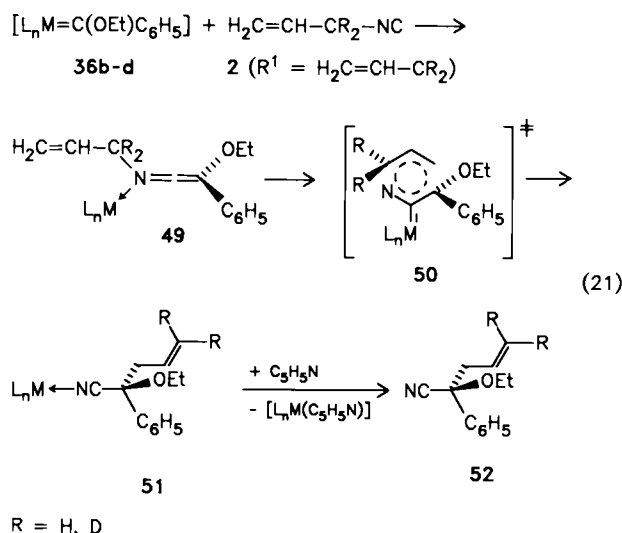


$\text{L}_n\text{M} = [\text{Cr}(\text{CO})_5], [\text{W}(\text{CO})_5]$

Luft oder Spuren Peroxid ausgelöst werden und ist schwach exotherm. Die 1,4-C/N-Wanderung des Allyl-H-Atoms weist eine Induktionsperiode auf und verläuft wahrscheinlich nach einem Kettenmechanismus (z. B. über ein Radikalkation).

4.2.2. Ketenimin/Nitril-Umlagerungen

Die Isomerisierung von Ketenimininen zu Nitrilen unter 1,3-N/C-Wanderung des Substituenten R^1 vom Stickstoff zum terminalen Kohlenstoffatom der $N=C=C$ -Einheit kann durch Komplexierung (abhängig von L_nM) erleichtert oder erschwert werden. NH-Ketenimine z. B. sind in freier Form unbeständig^[37], können im Eisenkomplex **21** (Abschnitt 3.3) jedoch stabilisiert werden^[9]. *N*-Allyl- **49**^[44] oder *N*-Benzylketeniminkomplexe **53**^[31] von Cr, Mo, W wiederum isomerisieren schon bei 0°C zu den Nitrilkomplexen **51** bzw. **55** [Gl. (21) und (22)]. Die Umlagerung erfolgt innerhalb der Ligandensphäre und wird vermutlich unterstützt durch eine metallinduzierte Abwinklung der $N=C=C$ -Einheit. Die Umwandlungsgeschwindigkeit hängt vom Metallrest ab. **53e** ($M = Mn$; siehe auch Tabelle 3) ist bei 80°C mehrere Stunden stabil und isomerisiert merklich erst ab ca. 100°C^[31], **53c** ($M = Mo$) hingegen rasch bereits bei 0°C. Die N/C-Wanderung der Allylgruppe zeigt die Regiochemie eines [3,3]-Prozesses (Markierung mit Deuterium). Da sich die Nitrilliganden von **51** (und **55**) leicht durch Pyridin verdrängen lassen, können so thermolabile, chirale Olefine **52** gewonnen werden [Gl. (21)].

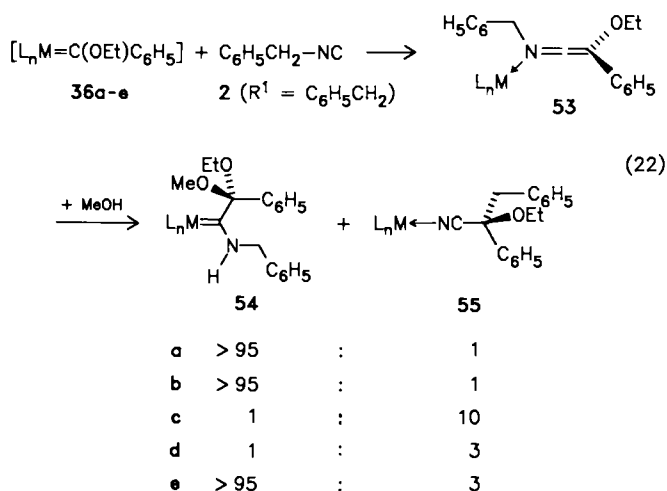


Setzt man **36** (Tabelle 3) in Gegenwart von Methanol als protisch-nucleophilem Reaktionspartner bei 20°C mit Benzylisocyanid **2**, $R^1 = CH_2C_6H_5$, um, so erhält man Isomerisierungs- **55** und Additionsprodukte **54** nebeneinander [Gl. (22)]. Beim Molybdänkomplex **53c** dominiert die Isomerisierung, bei den Wolfram- **53b**, Mangan- **53e** und Eisenkomplexen **53a**, die in Lösung als $\eta^2(C=C)$ -Komplexe (Typ B, Tabelle 1) vorliegen^[24], tritt fast ausschließlich Addition zu **54** ein^[31].

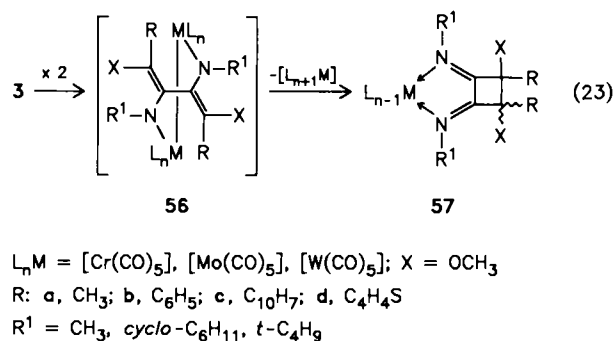
4.3. [2 + 2]-Dimerisierung von Keteniminliganden

Keteniminkomplexe **3** ($M = Cr, Mo, W$) dimerisieren beim Erwärmen unter Dismutation möglicherweise über eine Zwischenstufe **56** zu $[M(CO)_6]$ und 1,2-Bis(imino)cyclobutankomplexen **57** [Gl. (23)]. Dabei entstehen ausschließlich die symmetrischen [2 + 2]-Addukte^[45]. Letztlich

wird der carbocyclische Vierring von **57** in einer templat-induzierten Kupplung aus vier C_1 -Bausteinen (Carbene,

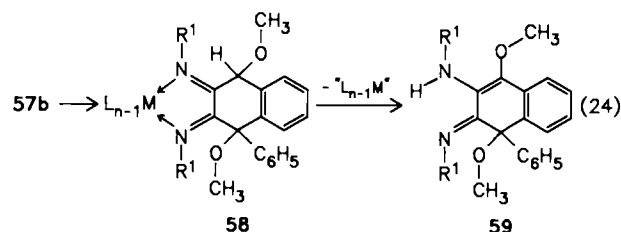


Isocyanide) zusammengesetzt. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf **57** erhält man Bis(hydroximino)cyclobutan^[45].



4.4. Templatgesteuerte Vierring/Sechsring-Aufweitung

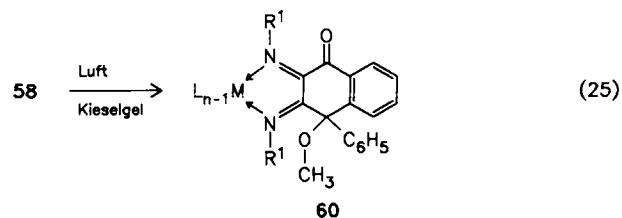
1,2-Bis(imino)cyclobutankomplexe **57** mit $R = Aryl$ sind thermolabil. Sie isomerisieren beim Erwärmen durch Einbeziehung des Arylrestes zu Bis(imino)tetrahydronaphthalinkomplexen **58**^[45b] [Gl. (24)]. Die Isomerisierung inner-



halb der Ligandensphäre des Komplexes ist stereoselektiv; der Chiralitätstransfer beträgt ca. 80%. Oberhalb 100°C zerfallen die Komplexe **58** zu Dihydronaphthalinen **59**. Letztere sind auch im Eintopfverfahren aus Carbenkom-

plexen und Isocyaniden ohne Isolierung von Zwischenprodukten zugänglich^[45].

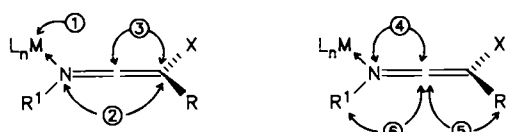
An Kieselgel adsorbiertes **58** wird durch Luft rasch oxidiert. Dabei entsteht unter anderem das Keton **60** [Gl. (25)]^[22].



5. Addition von Isocyaniden an Keteniminkomplexe

Sowohl Carbenkomplexe **1** als auch Keteniminkomplexe **3** addieren Isocyanide **2**. Es hängt somit letztlich von den relativen Geschwindigkeiten dieser Prozesse ab, ob 1:1-, 1:2-, 1:3- oder 1:4-Addukte aus **1** und **2** erhalten werden. Die Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten läßt sich auf sechs Grundmuster zurückführen, die in Schema 2 zusammengefaßt sind und in den folgenden Abschnitten durch Beispiele erläutert werden.

- ① Addition des Isocyanids an das Metallzentrum unter Verdrängung des Keteniminliganden
- ② [3+1]-Cycloaddition des Isocyanids an den Keteniminliganden von der metallabgewandten Seite
- ③ [2+2]-Cycloaddition des Isocyanids an die C=C-Bindung des Keteniminliganden von der Metallseite
- ④ [2+1+1]-Cycloaddition zweier Isocyanide an die N=C-Bindung des Keteniminliganden
- ⑤ [4+1]-Cycloaddition des Isocyanids an C-arylsubstituierte Keteniminliganden unter *ortho*-Substitution am Arylrest
- ⑥ [4+1]-Cycloaddition des Isocyanid an N-arylsubstituierte Keteniminliganden unter *ortho*-Substitution am Arylrest

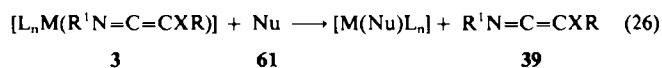


Schema 2. Additionsmöglichkeiten von Isocyaniden an Keteniminkomplexe.

5.1. Addition eines Isocyanids an das Metallzentrum

Durch Isocyanide können Ketenimine **39** aus **3** verdrängt werden. Dies gilt vor allem für sperrige Ketenimine ($\text{R}^1 = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}, t\text{-C}_4\text{H}_9$), bei denen Additionsreaktionen (siehe Abschnitte 5.2–5.5) unter Bildung nicht-linearer C–N–R¹-Bindungen erschwert sind^[11b, 24, 31]. Statt eines Isocyanids können auch andere aprotische Nucleophile **61** eingesetzt werden [Gl. (26)]. Beispielsweise werden direkt Ketenimine **39** erhalten, wenn man Carbenkomplexe **1**

und (sperrige) Isocyanide **2** in Acetonitril als aprotisch-nucleophile Lösungsmittel umsetzt.



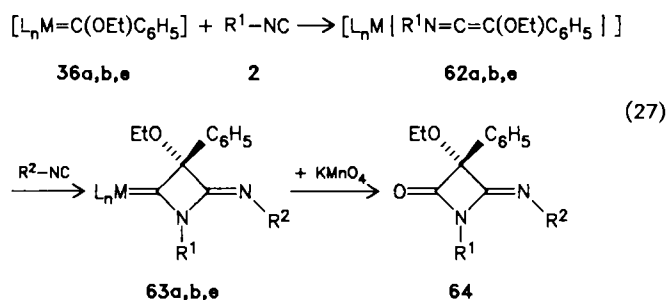
$\text{R}^1 = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}, t\text{-C}_4\text{H}_9$; $\text{X} = \text{OEt}$

$\text{L}_n\text{M} = [\text{Cr}(\text{CO})_5], [\text{Mo}(\text{CO})_5], [\text{W}(\text{CO})_5], [\text{Mn}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2]$

$\text{Nu} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{CH}_3\text{CN}, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{NC}, t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$

5.2. [3+1]- und [2+2]-Cycloadditionen zu Azetidenen

Für Synthesen interessant ist der Aufbau viergliedriger N-Heterocyclen aus Isocyaniden^[46] und Carbenkomplexen. Besonders einheitlich verläuft diese Reaktion mit Eisen-Carbenkomplexen^[25]. **36a** (Tabelle 3) addiert schon in der Kälte glatt zwei Äquivalente **2** zu 4-Iminoazetidinylidenkomplexen **63a** [Gl. (27), Tabelle 4]. Entsprechend lie-



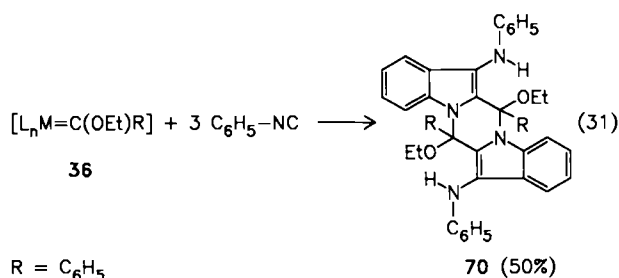
fert **36e**^[24] den Mangankomplex **63e**. Die Reaktionen der Eisen- und der Mangan-Carbenkomplexe unterscheiden sich charakteristisch. Da bei **36e** das Isocyanid an den intermediären Keteniminkomplex **62** langsamer addiert wird als bei **36a**, läßt sich **62e** isolieren. Damit ist es möglich, zwei *verschiedene* Isocyanide in den Vierring von **63** einzubauen. Allerdings wird der Nutzen dieser Reaktion dadurch eingeschränkt, daß sperrige Isocyanide auf der Stufe von **62e** den Keteniminliganden verdrängen und sich zudem eine Nebenreaktion zu **65** [Gl. (28)] störend bemerkbar macht. Mit dem Wolframkomplex **36b** wird die Vier-ringbildung zu **63b** außer für **2** = Alkenylisocyanid^[47] nur in untergeordnetem Maß beobachtet.

Tabelle 4. Ausbeuten an **63** bei den Reaktionen (27). Siehe auch Tabelle 3.

63	R ¹ , R ²	Ausb. [%]	R ¹ , R ²	Ausb. [%]
a	cyclo-C ₆ H ₁₁	77	CH ₃	94
	C ₆ H ₅	76	CH ₂ C ₆ H ₅	80
b	CH=CH ₂	20	CH=CHCH ₃	31
e	CH ₃	30	C ₆ H ₅	67

Durch oxidative Zersetzung von **63** mit KMnO₄ im Zweiphasensystem Ether/Wasser lassen sich β-Lactame **64** praktisch ohne Nebenreaktion herstellen^[24].

Die Reaktion von **36** mit **2** wird nicht nur durch die Reaktionspartner, sondern auch durch die Reaktionsbedingungen beeinflusst: So bildet der Mangankomplex **36e** mit Methyl- oder Phenylisocyanid bei vorsichtigem Erwärmen



schwer zugänglichen 3-Amino-2-aryloindole **71** [Gl. (32), Tabelle 5]^[48].

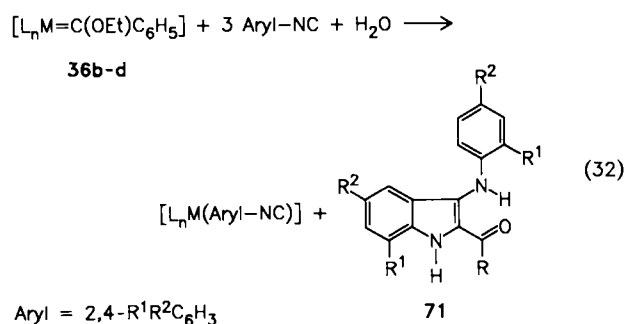


Tabelle 5. Ausbeuten an **71**, R=C₆H₅, bei Reaktion (32) für verschiedene Arylreste 2,4-R¹R²C₆H₃. Eingesetzt wurde der Komplex **36d**.

R ¹	R ²	Ausbeute an 71 [%]
H	H	72
H	CH ₃	59
H	NO ₂	—
H	OCH ₃	58
OCH ₃	H	66

Die Indolsynthese gemäß (32) gelingt nur mit elektronenreichen Arylisocyaniden. Elektronenarme Arylisocyanide bilden Azetidine (siehe Abschnitt 5.4), da in diesem Fall der zum Aufbau eines Indolrings erforderliche *ortho*-Angriff am Arenring erschwert ist.

6. Additionen von Alkinen an Keteniminkomplexe

Durch Drei-Komponenten-Reaktionen von Carbenkomplexen mit Isocyaniden und Alkinen läßt sich eine Fülle sehr unterschiedlicher Produkte herstellen. Als Beispiele werden Reaktionen mit 1-Alkinen und Inaminen beschrieben.

6.1. 1-Alkine

62b liefert mit 1-Alkinen **72** (R = C₆H₅, Si(CH₃)₃, CH₂OCH₃, OC₂H₅) die Azetidinyldenkomplexe **73** und **74** [Gl. (33), Tabelle 6]. In **73** findet sich die C₂-Einheit des Alkinrests auf der Metallseite, in **74** auf der vom Metall abgewandten Seite^[49]. Die Annahme liegt nahe, daß diese

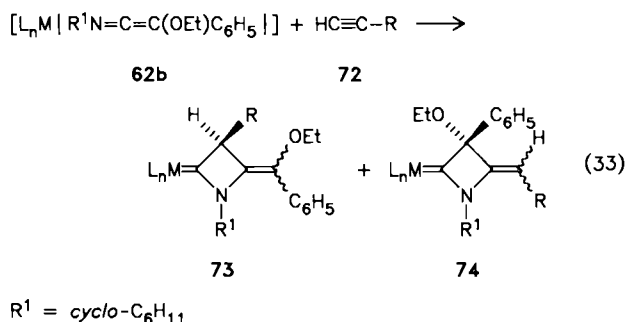


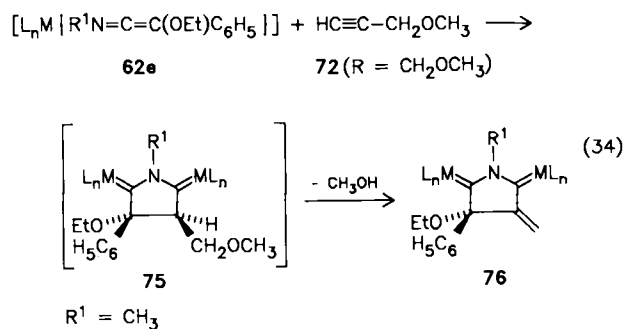
Tabelle 6. Ausbeuten an **73** und **74** bei den Reaktionen (33).

R	Ausb. an 73 [%]	[(E) : (Z)]	Ausb. an 74 [%]
C ₆ H ₅	28	[1 : 12]	—
Si(CH ₃) ₃	[a]	—	[a]
CH ₂ OCH ₃	18	[1 : 2]	—
H	13	[2 : 3]	10

[a] Nicht isoliert.

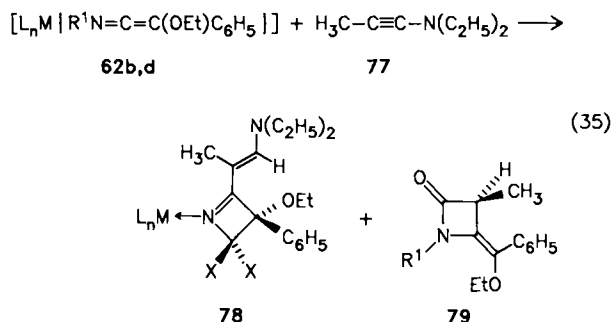
Produkte – ähnlich wie entsprechende Vierringliganden aus isostrukturellen Isocyaniden [vgl. Gl. (27) und (28)] – durch [2 + 2]- bzw. [3 + 1]-Cycloadditionen entstanden sind. Die hierzu erforderlichen Vinylidenkomplexe bilden sich durch Isomerisierung von 1-Alkinen.

Die Reaktionen von 1-Alkinen mit Keteniminkomplexen lassen sich erwartungsgemäß durch den Metallrest beeinflussen. Am Wolframkomplex **62b** [Gl. (33)] bilden sich nur Vierringheterocyclen durch [2 + 2]- und [3 + 1]-Cycloadditionen, am elektronenreichen Mangankomplex **62e** jedoch vermutlich über **75** durch [3 + 2]-Cycloaddition^[31] die Fünfringheterocyclen **76** [Gl. (34)].



6.2. Inamine

Bei der Addition eines elektronenreichen Inamins **77** an **62b,d** entstehen überraschend 2,3-Dihydroazetkomplexe **78**^[50] [Gl. (35)]. Der Vierring besteht in diesem Fall aus drei (!) Atomen des zur Synthese von **62** verwendeten Isocyanids und dem Carbenkohlenstoffatom des Ausgangsmaterials **36**. Ein α-H (von R¹) wird auf die C≡C-Einheit von **77** übertragen. Daneben bilden sich „normale“ [2 + 2]-Cycloaddukte, die beim Chromatographieren zu Azetidinen **79** hydrolysieren.

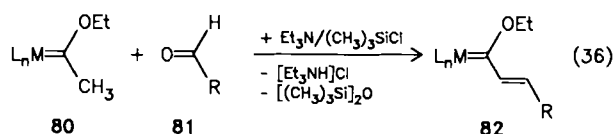


L_nM	R^1	X, X
$[Cr(CO)_5]$	CH_3	H, H
$[W(CO)_5]$	<i>cyclo</i> - C_6H_{11}	$(CH_2)_5$

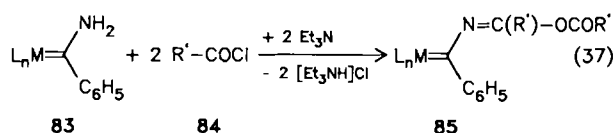
7. Cyclisierungen mit N- und C-Alkenylketeniminkomplexen sowie Synthese von C-Alkyldenaminoketenimininen

Da Keteniminkomplexe aus **1** und **2** unter sehr schonenden, neutralen Bedingungen gebildet werden, eignet sich unser Verfahren auch zur Synthese thermolabiler und reaktiver Verbindungen wie N-Alkenyl- **100** [Gl. (43)] und C-Alkenylketeniminkomplexen **86** [Gl. (38)] sowie C-Alkyldenaminoketenimininen **102** [Gl. (44)].

Die als Ausgangsmaterial erforderlichen Carbenkomplexe **82**^[51] und **85**^[52] erhält man besonders einfach durch basenkatalysierte Kondensation^[53] des (CH-aciden) Methylcarbenkomplexes **80** mit Aldehyden **81** in Gegenwart von Chlortrimethylsilan [Gl. (36), Ausbeute 50–70%] bzw. des Aminocarbenkomplexes **83** mit Säurechloriden **84**^[59] [Gl. (37), Ausbeute 70–90%].



$L_nM = [Cr(CO)_5]$
 $R = C_6H_5, \text{trans-CH=CH-C}_6H_5, o-(CH_3)_3SiO-C_6H_4,$
 $o-HO-C_6H_4, 2\text{-Thienyl}, 2\text{-Furyl}, 2\text{-Pyrrolyl}$



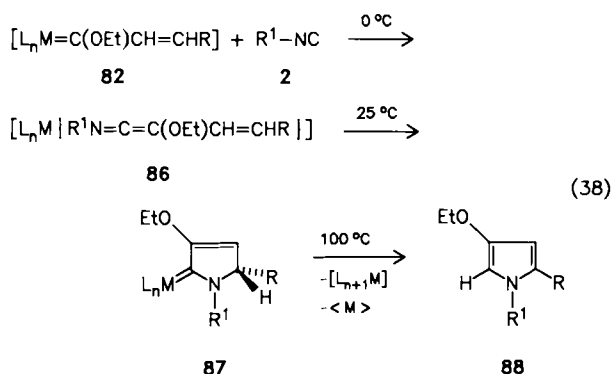
$L_nM = [Cr(CO)_5]; R' = C_6H_5, C(CH_3)_3$

7.1. Pyrrole und δ-Carboline

C-Alkenylketeniminkomplexe **86** von Cr, Mo, W ($R^1 = \text{Alkyl}$ ^[54], Alkenyl^[31], Aryl^[11c]) sind aufgrund ihrer vielen Doppelbindungen für Cyclisierungen, die inter- und intramolekular ablaufen können, gut geeignet.

So isomerisiert der N-cyclohexylsubstituierte Cr-Komplex **86** ($L_nM = [Cr(CO)_5]$) schon bei 25°C spontan zum

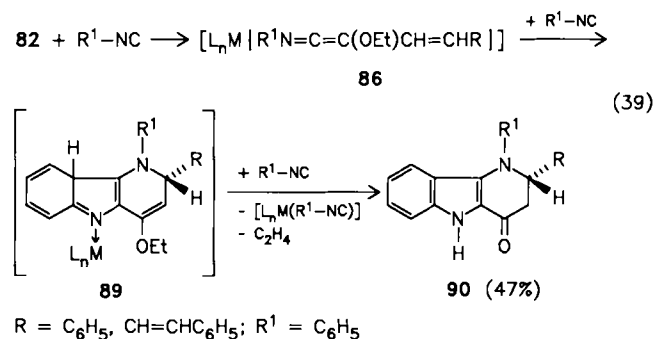
Dihydropyrrolylidenkomplex **87** [Gl. (38)], wobei der Metallrest vom Stickstoff- zum benachbarten Kohlenstoff-



$R = C_6H_5, \text{trans-CH=CH-C}_6H_5; R^1 = \text{cyclo-C}_6H_{11}$

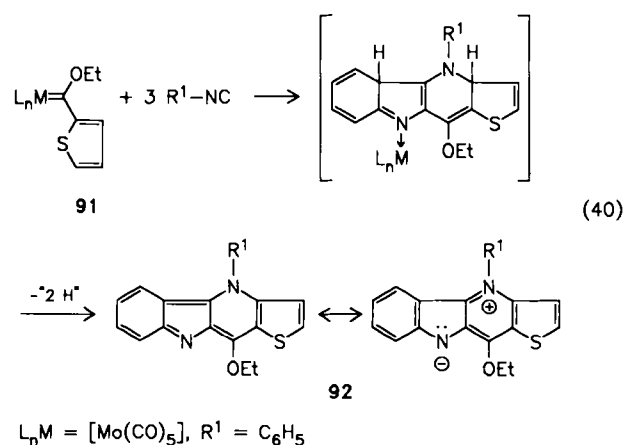
atom wandert. **87** zerfällt beim Erwärmen unter Wasserstoffverschiebung und Eliminierung des Metallrests zum Ethoxypyrrol **88**. Letzteres kann auch ohne Isolierung von Organometallzwischenstufen durch Erwärmen einer 1:1-Mischung aus **82** und Cyclohexylisocyanid auf 100°C gewonnen werden^[54].

Mehrfachcyclisierungen zu teilhydrierten δ-Carbolinen **90**^[11c] konnten bei der Umsetzung von **82** mit drei Äquivalenten Arylisocyanid beobachtet werden [Gl. (39)].



$R = C_6H_5, CH=CHC_6H_5; R^1 = C_6H_5$

Organometallzwischenstufen vom Typ **89** wurden bei einer analog verlaufenden Pyrrolsynthese isoliert (siehe Abschnitt 7.4). Mit dem besonders reaktiven Thienylcarbenkomplex **91** entsteht spontan der Tetracyclus **92**^[11c] [Gl. (40)].

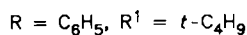
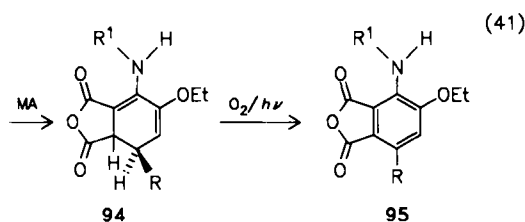
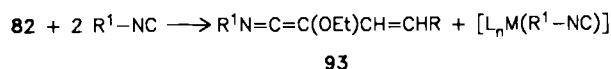


$L_nM = [Mo(CO)_5], R^1 = C_6H_5$

7.2. [4 + 2]-Cycloadditionen mit C-Alkenylketenimininen

Die Reaktionen von **86** werden stark vom Metallrest L_nM aber auch von R^1 , also letztlich von dem zur Synthese des Komplexes verwendeten Isocyanid bestimmt. Innerhalb der Reihe $M = Cr, Mo, W$ ist die intramolekulare Cyclisierung des N-cyclohexylsubstituierten Cr-Komplexes zu **87** ein Grenzfall. Da grundsätzlich Konkurrenzreaktionen möglich sind, die in delikater Weise vom Raumbedarf des Substituenten R^1 beeinflusst werden, kann die Cyclisierung zu einem Pyrrolylidenkomplex des Typs **87** bei primären, aber auch bei tertiären Isocyaniden mit jeweils unterschiedlichem Ergebnis „überspielt“ werden. Nur bei demjenigen Keteniminkomplex **86**, der sich vom (sekundären) Cyclohexylisocyanid ableitet, sind die intermolekularen Folgereaktionen mit Isocyaniden (vgl. Abschnitt 7.3) so langsam, daß Zeit für die Cyclisierung bleibt.

Mit zunehmendem Raumbedarf von R^1 wird die Bindung des Keteniminliganden an das Metall schwächer, d.h. er läßt sich leichter durch andere Liganden ersetzen. Deshalb benötigt man zur vollständigen Umsetzung von Carbenkomplexen mit tertiären Isocyaniden meist zwei Äquivalente Isocyanid und erhält direkt präparativ einfach metallfreie Ketenimine. Diese können isoliert oder – wie in Reaktion (41) – mit einer dritten Komponente abgefangen werden. So entsteht durch Drei-Komponenten-Reaktion von **82** mit zwei Äquivalenten *tert*-Butylisocyanid in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid (MA) das Addukt **94**, das in Lösung an Luft und Licht rasch zum Aminoethoxyphthalsäureanhydrid **95** oxidiert wird^[54,55].



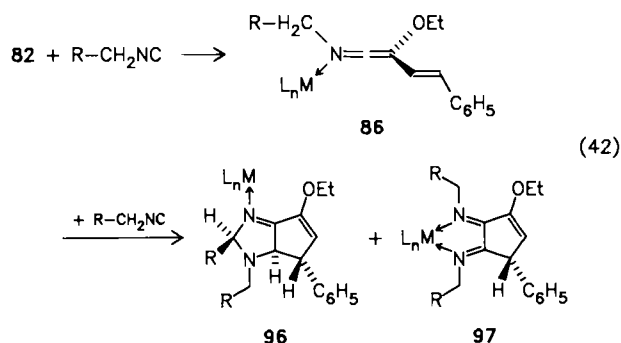
7.3. [4 + 1]-Cycloadditionen mit C-Alkenylketeniminkomplexen

Alkenylcarbenkomplexe **82** von Cr, Mo, W reagieren mit Methylisocyanid oder primären Isocyaniden im Verhältnis 1 : 2. Anders als bei sperrigen Isocyaniden wird dabei das zweite Isocyanid an den intermediär gebildeten Keteniminliganden addiert [Gl. (42)]^[54,56]. **96** und **97** (Tabelle 7) bilden sich durch [4 + 1]-Cycloaddition des Isocy-

Tabelle 7. Ausbeuten und Produktverteilungen bei den Reaktionen (42). $L_nM = [Cr(CO)_5]$.

R	Ausb. [%]	96 : 97
H	42	1 : 2
C_6H_5	46	> 10 : 1
$CH_2=CH$	10 [vgl. Gl. (21)]	> 50 : 1

anids an **86** von der metallabgewandten Seite bzw. von der Metallseite in Mehrstufenprozessen, im ersten Fall zusätzlich unter Insertion in eine α -CH-Bindung (vgl. Abschnitt 6.2^[57,58]).



7.4. [4 + 1]- und [3 + 1]-Cycloadditionen mit N-Alkenylketeniminkomplexen

Carbenkomplexe **36** von Cr, Mo, W addieren Alkenylisocyanide **99** zu N-Alkenylketeniminkomplexen **100**, aus denen sich mit weiterem **99** in Konkurrenz durch [4 + 1]-Cycloaddition die 1-Azafulven-**101** und durch [3 + 1]-Cycloaddition die 2-Azetidinylidenkomplexe **63** herstellen lassen [Gl. (43), Tabelle 8]. Die Komplexe **101** werden zu 3-Amino-2-benzoylpyrrolen hydrolysiert [vgl. Gl. (32)] und geben bei der Thermolyse Pyrrolopyridine^[47].

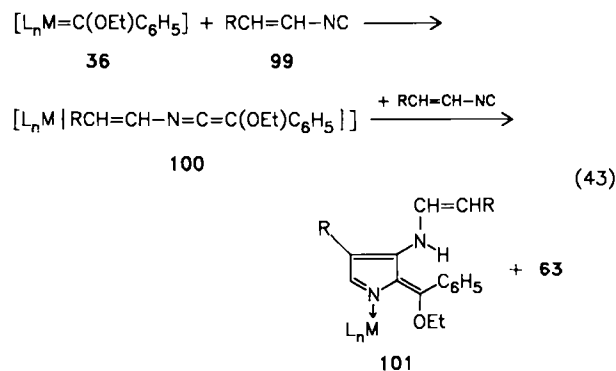


Tabelle 8. Ausbeuten und Produktverteilungen bei den Reaktionen (43). $L_nM = [W(CO)_5]$ (**36b**).

R	Ausb. [%]	101 : 63b
H	80	3 : 1
CH_3 [a]	93	2 : 1

[a] *cis/trans* = 10/1.

7.5. C-Alkylidenamino- und C-Mercaptoketenimine

Nach unserem Verfahren lassen sich nicht nur Alkoxysondern auch Mercapto- und Aminocarbenkomplexe glatt in Keteniminkomplexe umwandeln. Der Aminocarbenkomplex **85** ($R' = C_6H_5$) liefert mit zwei Äquivalenten Cy-

- [36] D. S. Gill, P. K. Baker, M. Green, K. E. Paddick, M. Murray, A. J. Welch, *Chem. Commun.* 1972, 458.
- [37] E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 2971; L. L. Lohr, Jr., M. Hanamura, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5541.
- [38] a) J. Hillis, J. N. Francis, M. Ori, M. Tsutsui, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4800; F. A. Cotton, J. N. Francis, B. A. Frenz, M. Tsutsui, *ibid.* 95 (1973) 2483; b) R. Aumann, H. Wörmann, *Chem. Ber.* 112 (1979) 1233.
- [39] W. P. Fehlhammer, P. Hirschmann, A. Völkl, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 251; W. P. Fehlhammer, P. Hirschmann, A. Mayr, *ibid.* 224 (1982) 153; W. P. Fehlhammer, P. Hirschmann, H. Stolzenberg, *ibid.* 224 (1982) 165.
- [40] R. Aumann, H. Heinen, J. Uphoff, U. Schönfelder, unveröffentlicht.
- [41] R. Aumann, J. Uphoff, *Angew. Chem.* 99 (1987) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 357.
- [42] R. Aumann, E. Kuckert, unveröffentlicht.
- [43] R. Aumann, E. Kuckert, H. Heinen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 978.
- [44] R. Aumann, E. Kuckert, H. Heinen, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1293.
- [45] a) R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 978; b) R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* 118 (1985) 952.
- [46] D. Moderhack, *Synthesis* 12 (1985) 1083.
- [47] R. Aumann, E. Kuckert, C. Krüger, K. Angermund, *Angew. Chem.* 99 (1987) 587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 563.
- [48] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2289.
- [49] R. Aumann, E. Kuckert, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1939.
- [50] R. Aumann, E. Kuckert, C. Krüger, R. Goddard, K. Angermund, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1475.
- [51] C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* 77 (1974) 345; W. D. Wulff, S. R. Gilbertson, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 503.
- [52] H. Fischer, U. Schubert, R. Märkl, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3412; H. Fischer, S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.* 327 (1987) 63.
- [53] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* 120 (1987) 537.
- [54] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* 119 (1986) 3801.
- [55] G. Barbaro, A. Battaglia, P. Giorgianni, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 3289.
- [56] R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1287.
- [57] T. Saegusa, Y. Ito, H. Kinoshita, S. Tomita, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3316.
- [58] Y. Yamamoto, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2647.
- [59] R. Aumann, S. Althaus, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.*, im Druck.