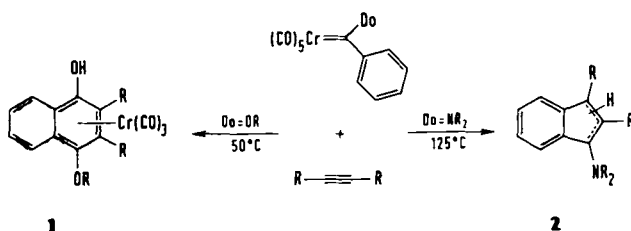


- [2] a) W. Petz, *Chem. Rev.* 86 (1986) 1019; b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. A. Thomas, A. J. Thorne, A. J. Carty, N. J. Taylor, *J. Organomet. Chem.* 315 (1986) 27.
- [4] G. Reber, J. Riede, N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 786.
- [5] <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS als Standard): **3** (307 K): δ = 0.48 (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.07 (s, 9H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.28 (s, 9H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.43 (s, 18H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Bis 363 K keine Koaleszenz der Signale bei δ = 1.07 und 1.28. **4** (307 K): δ = 0.50 (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.61 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.22 (s, 18H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.46 (s, 18H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). **4** (217 K): δ = 0.48 (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.59 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.13 (s, 9H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.31 (s, 9H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.51 (s, 18H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Koaleszenztemperatur T<sub>c</sub> = 237 K. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (20 MHz, 307 K): **4**: δ = 2.6 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6.0 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.8 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.6 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 52.5 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 59.3 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).
- [6] Kristallographische Daten: **3**: orthorhombisch, Pnma, a = 19.07(1), b = 14.629(7), c = 10.611(7) Å, V = 2961 Å<sup>3</sup>; Z = 4; 1936 Reflexe, 217 als nicht beobachtet eingestuft (F<sub>o</sub> < 2σ<sub>F</sub>), 197 Parameter, R = 0.037. – **4**: orthorhombisch, Pbca, a = 17.52(1), b = 17.52(1), c = 20.11(2), V = 6170 Å<sup>3</sup>; Z = 8; 3325 Reflexe, 1090 als nicht beobachtet eingestuft (F<sub>o</sub> < 2σ<sub>F</sub>), 303 Parameter, R = 0.066. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54198, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) J. E. Huhey: *Anorganische Chemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, Berlin 1988; b) V. Schomaker, D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 37.
- [8] R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6509.
- [9] P. von R. Schleyer, P. D. Stout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1373.

## Diastereoselektive intramolekulare Aminocarbon-Anellierung zu Stickstoffheterocyclen \*\*

Von Karl Heinz Dötz\*, Thomas Schäfer und Klaus Harms

Alkoxy-carbon(carbonyl)chrom-Komplexe reagieren mit Alkinen unter regioselektiver Alkin/Carben/CO-Verknüpfung zu Cr(CO)<sub>3</sub>-koordinierten 4-Alkoxyphenolen **1**<sup>[1]</sup>. Die entsprechenden Aminocarbon-Komplexe gehen dagegen eine Fünfring-Anellierung zu **2** ein<sup>[2]</sup>; hierfür sind jedoch höhere Temperaturen erforderlich, was häufig zur Abspaltung

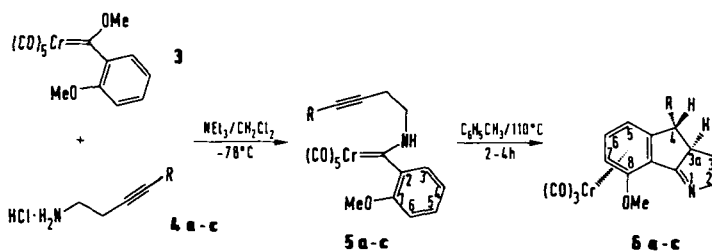


des Metallkomplexfragments führt, so daß die planare Chiralität als wichtiges stereogenes Element im Produkt nicht mehr vorhanden ist. Da durch ein Cr(CO)<sub>3</sub>-Fragment sowohl im Arenliganden als auch in der Arylseitenkette eine effiziente Stereokontrolle bei Folgereaktionen ausgeübt würde<sup>[3]</sup>, versuchten wir, durch mildere Reaktionsbedingungen eine Dekomplexierung des Anellierungsprodukts zu verhindern. Dies sollte – außer durch die Verwendung von Chelatcarbon-Komplexen<sup>[4]</sup> – auch durch eine intramolekulare Anellierung möglich sein.

[\*] Prof. Dr. K. H. Dötz, T. Schäfer, K. Harms  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Reaktionen von Komplexliganden, 40. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 39. Mitteilung: K. H. Dötz, R. Noack, K. Harms, G. Müller, *Tetrahedron*, im Druck.

Zur Überprüfung dieses Konzepts haben wir die Alkynylaminocarbon-Komplexe **5a–c** untersucht (Schema 1). Sie sind in Abwandlung der bekannten Aminolysereaktion aus **3**



Schema 1. a, R = CH<sub>3</sub>; b, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; c, R = SiMe<sub>3</sub>.

und den Aminhydrochloriden **4a–c** in Gegenwart einer Base in Ausbeuten von 85–95% zugänglich. Beim Erwärmen in siedendem Toluol tritt eine Anellierung des Arylsubstituenten zu den Tetrahydroindeno[1,2-*b*]pyrrol-Komplexen **6a–c** ein, die drei neue stereogene Elemente aufweisen. Die Cyclisierung verläuft streng diastereoselektiv: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch wird jeweils nur ein einziges Diastereomer beobachtet. Die relative Konfiguration der beiden benachbarten Stereozentren im zentralen Fünfring (3a-C, 4-C) wurde bei **6a** durch ein <sup>1</sup>H-NOE-NMR-Experiment bestimmt. Einstrahlung in 3a-H bewirkte eine Intensitätszunahme von 5.2% für 4-H und von 5.9 bzw. 8.3% für die beiden 3-H-Atome; diese Intensitätszunahmen dienen als interner Standard für die Wechselwirkung mit vicinalen *trans*- und *cis*-H-Atomen. Ein Vergleich der Intensitätszunahmen ergibt somit eine *trans*-Anordnung von 3a-H und 4-H. Dagegen konnte erst anhand der Röntgenstrukturanalyse<sup>[5]</sup> von **6a** (Abb. 1) eindeutig geklärt werden, daß das

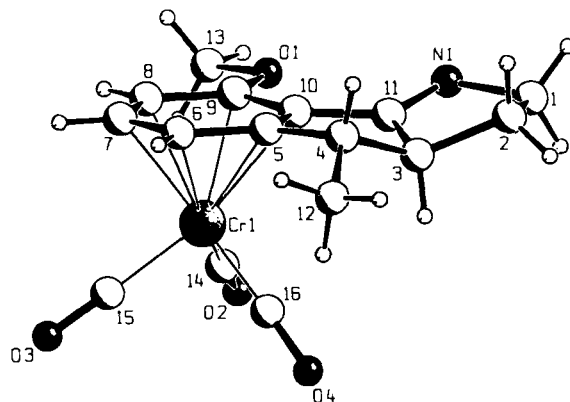
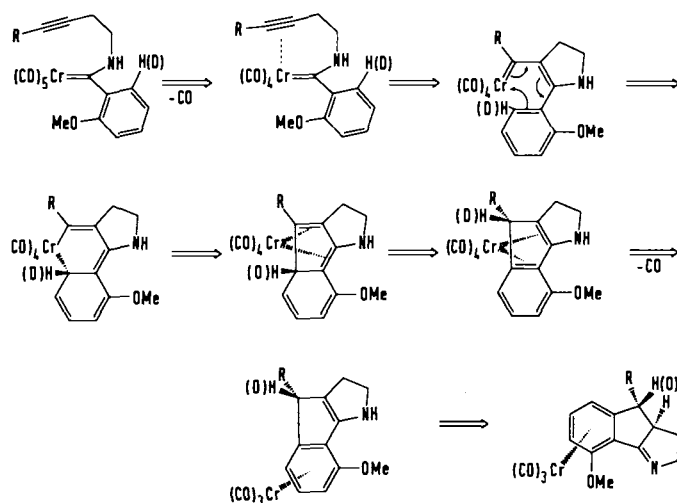


Abb. 1. Struktur von **6a** im Kristall (die C-Atome sind nur mit Nummern versehen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C5–C10 1.429(7), C10–C11 1.452(7), C3–C11 1.497(7), C3–C4 1.526(7), C4–C5 1.510(8), C11–N1 1.281(6), C1–N1 1.491(7); C10–C11–C3 108.5(4), C3–C11–N1 118.1(5), N1–C11–C10 132.8(5), C3–C4–C5 102.7(4), C1–N1–C11 105.2(4); Torsionswinkel [°]: C3–C4–C5–C10 –20.3(6), C3–C11–N1–C1 0.8(7), C11–C3–C4–C5 27.2(5), C1–C2–C3–C11 –25.4(5), C5–C10–C11–N1 –156.6(6).

Cr(CO)<sub>3</sub>-Fragment und der ursprüngliche Alkinsubstituent R *cis*-ständig und somit an dieselbe Seite des Ringsystems wie 3a-H gebunden sind. Eine sterische Wechselwirkung zwischen der Trimethylsilylgruppe und dem Metallkomplexfragment aufgrund dieser Anordnung macht auch verständlich, daß bei **6c** der Tricyclus leicht dekomplexiert wird.

Die diastereoselektive Carbenanellierung läßt sich folgendermaßen verstehen (Schema 2): Nach der thermisch indu-



Schema 2. Mechanismusvorschlag zur Umwandlung von 5 in 6.

zierten Decarbonylierung wird das Alkin intramolekular koordiniert und unter Alkin/Carben-Verknüpfung in die Metall-Carben-Bindung inseriert<sup>[6]</sup>. Über eine elektrophile Addition des Metallkomplexfragments (16-Elektronen-Spezies) an das Aren und seine reduktive Eliminierung wird der zentrale Fünfring gebildet, in dem sich das Komplexfragment und das  $C_{sp^3}$ -gebundene H-Atom auf verschiedenen Ringseiten befinden. Durch eine suprafaciale sigmatrope 1,5-H-Verschiebung im Fünfring kann der Sechsring rearomatisiert werden und das Carbonylmittelkomplexfragment übernehmen; in diesem Schritt wird auch die *cis*-Konfiguration von R und dem Komplexfragment festgelegt. Während somit der diastereoselektive Aufbau des Chiralitätszentrums 4-C und der planaren Chiralität bei der Metall-induzierten Carbenanellierung erfolgt, resultiert die Konfiguration des Stereozentrums an der Fünfring-Verknüpfungsstelle vermutlich aus einer thermodynamisch kontrollierten Enamin/Imin-Tautomerisierung<sup>[7]</sup>. Der in Schema 2 vorgeschlagene Mechanismus wird durch eine Markierungsstudie gestützt, nach der Deuterium, das in 3-Stellung des Arylsubstituenten von 5a eingeführt wurde, ausschließlich als *trans*-4-D in 6a erscheint.

Die Metall-induzierte Aminocarben-Anellierung bietet somit einen neuen diastereoselektiven Zugang zu Aren-Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexen, die bekanntlich über Metallierungen und nucleophile Additionen gezielt weiterfunktionalisiert werden können<sup>[8]</sup>.

## Experimentelles

**Beispiel einer Aminolyse:** Bei  $-78^\circ\text{C}$  gibt man zu einer Lösung von 1.65 g (4.82 mmol) Pentacarbonyl(methoxy(1-methoxy-2-phenyl)carben)chrom 3 und 4 mL Triethylamin in 10 mL Dichlormethan 0.70 g (5.85 mmol) 5-Amino-2-pentyn-1-ol 4a. Nach 30 min entfernt man das Lösungsmittel im Hochvakuum. Die säulenchromatographische Aufarbeitung ( $0^\circ\text{C}$ , Petrolether/Dichlormethan 2/1) liefert 5a als gelbbraunes Öl (1.63 g, 86%). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.43 (s, br, 1H, NH), 7.21 (m, 1H, 5- $H_{\text{Aryl}}$ ), 7.00 (m, 1H, 4- $H_{\text{Aryl}}$ ), 6.89 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H, 6- $H_{\text{Aryl}}$ ), 6.74 (m, 1H, 3- $H_{\text{Aryl}}$ ), 3.82 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.25 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.39 (m, 2H,  $\equiv\text{CCH}_2$ ), 1.86 (t,  $J$  = 2.5 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 280.2 (Cr=C), 223.6 ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 217.3 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 148.7 (1- $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 138.0 (2- $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 128.2 ( $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 120.9 (3- $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 120.8, 110.8 (2  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 80.6 (C  $\equiv$  C- $\text{CH}_3$ ), 73.7 ( $\equiv$  C- $\text{CH}_2$ ), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 48.5 ( $\text{NCH}_2$ ), 19.3 ( $\equiv\text{CCH}_2$ ), 3.3 ( $\text{CH}_3$ ); IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2060, 1975, 1930  $\text{cm}^{-1}$  [ $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ]; EI-MS:  $m/z$  393 ( $M^+$ , 4%).

**Beispiel einer Carbenanellierung:** Eine Lösung von 0.26 g (0.65 mmol) 5a in 20 mL Toluol wird 2 h auf  $110^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum und Säulenchromatographie an Kieselgel ( $-30^\circ\text{C}$ , Dichlormethan mit 2% Methanol) erhält man 6a als gelbes Pulver (0.11 g, 50%). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.69 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 1H,  $H_{\text{Aryl}}$ ), 5.05 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 1H,  $H_{\text{Aryl}}$ ), 4.96 (d,  $J$  = 6.2 Hz, 1H,  $H_{\text{Aryl}}$ ), 4.38 (m, 1H, 2-H), 4.18 (m, 1H, 2-H), 3.89 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.18 (m, 1H, 3a-H), 2.86 (m, 1H, 4-H), 2.30 (m, 1H, 3-H), 1.62 (m, 1H, 3-H), 1.48 (d,  $J$  = 6.8 Hz,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 232.1 [ $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ], 180.4 (C=N), 140.4 (8-C), 129.9 ( $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 94.3 ( $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 86.6 ( $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 81.0 ( $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 73.0 ( $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 67.5 (2-C), 58.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 56.4 (3a-C), 40.7 (4-C), 30.5 (3-C), 15.6 ( $\text{CH}_3$ ); EI-MS:  $m/z$  337 ( $M^+$ , 5%); IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  = 1961, 1897 [ $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ], 1654  $\text{cm}^{-1}$  (C=N).

Aus 6-Deutero-2-methoxybenzoesäure [9] ist über das Säurechlorid der Alkoxycarbonylkomplex [D]3 zugänglich [10], der mit 4a zu [D]5a aminolytisch umgesetzt wird. Dessen Cyclisierung liefert [D]6a. – [D]5a:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 9.43 (s, br, 1H, NH), 7.21 (m, 1H, 5- $H_{\text{Aryl}}$ ), 7.00 (m, 1H, 4- $H_{\text{Aryl}}$ ), 6.89 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H, 6- $H_{\text{Aryl}}$ ), 6.74 (m, 90% D, 3- $H_{\text{Aryl}}$ ), 3.82 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.25 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.39 (m, 2H,  $\equiv\text{CCH}_2$ ), 1.86 (t,  $J$  = 2.5 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 280.1 (Cr=C), 223.5 ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 217.2 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 148.6 (1- $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 137.9 (2- $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 128.2 ( $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 120.8 (3- $\text{C}_{\text{Aryl}}$ , reduzierte Intensität), 120.7 (2  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 80.5 (C  $\equiv$  C- $\text{CH}_3$ ), 73.6 ( $\equiv$  C- $\text{CH}_2$ ), 55.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 48.4 ( $\text{NCH}_2$ ), 19.2 ( $\equiv\text{CCH}_2$ ), 3.2 ( $\text{CH}_3$ ). – [D]6a: veränderte Signale:  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) = 3.18 (m, 1H, 3a-H), 2.86 (m, 90% D, 4-H), 1.48 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) = 40.7 (4-C, reduzierte Intensität).

Eingegangen am 3. Oktober 1989 [Z 3578]

CAS-Registry-Nummern:

3, 27436-99-3; [D]3, 124618-88-8; 4a, 124618-80-0; 4b, 124618-81-1; 4c, 124618-82-2; 5a, 124618-83-3; [D]5a, 124618-89-9; 5b, 124618-84-4; 5c, 124618-85-5; 6a, 124618-86-6; [D]6a, 124618-90-2; 6b, 124685-60-5; 6c, 124618-87-7; 6-Deutero-2-methoxybenzoesäure, 84450-82-8.

- [1] Übersichten: K. H. Dötz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 587; W. D. Wulff in L. Liebeskind (Hrsg.): *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 1, JAI Press, Greenwich 1989, S. 206; K. H. Dötz in H. tom Dieck, A. de Meijere (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis: Aspects of a Modern Interdisciplinary Field*, Springer, Berlin 1988.
- [2] A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5915; K. H. Dötz, D. Grotjahn, K. Harms, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1384.
- [3] M. F. Semmelhack, G. R. Clark, J. L. Garcia, J. J. Harrison, Y. Thebtarantonth, W. D. Wulff, A. Yamashita, *Tetrahedron* 37 (1981) 3957; G. Jaouen in H. Alper (Hrsg.): *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Academic Press, New York 1978.
- [4] K. H. Dötz, H. G. Erben, K. Harms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 692.
- [5] a) Kristallographische Daten für 6a ( $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{CrO}_4\text{N}$ ,  $M$  = 337.29): Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a$  = 8.854(2),  $b$  = 13.399(1),  $c$  = 25.919(6) Å,  $\beta$  = 95.83(1)°,  $Z$  = 8 (pro asymmetrischer Einheit zwei Moleküle, die sich durch eine leicht verschiedene Stellung der Tricarbonylchromgruppe unterscheiden),  $\rho_{\text{calc}}$  = 1.465  $\text{g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha)$  = 64.0  $\text{cm}^{-1}$ . Messung auf einem ENRAF-NONIUS-CAD4-Diffraktometer, ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  = 1.5418 Å, Graphit-Monochromator, Raumtemperatur); 7934 gemessene Reflexe, davon 3581 unabhängig ( $R_{\text{int}}$  = 0.026), 3050 mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$  wurden als beobachtet angesehen. Lösung mit Direkten Methoden [5b], Verfeinerung [5c] zu  $R$  = 0.054,  $R_w$  = 0.041 ( $w$  =  $1/\sigma^2$ ), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren auf berechneten Lagen, 413 Parameter. Empirische Absorptionskorrektur im ENRAF-NONIUS-SDP-SYSTEM. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-Vax II durchgeführt [5d–5f]; b) G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen 1986; c) SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976; d) A. L. Spek, Platon 89, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures, Utrecht 1989; e) E. Keller, SCHAKAL-88 B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg 1988; f) weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320027, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] P. Hofmann, M. Hämmerle, *Angew. Chem.* 101 (1989) 940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 908.
- [7] B. Jeso, J. C. Pommier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 65; B. A. Shainyan, A. N. Mirskova, *Russ. Chem. Rev.* 48 (1979) 107.
- [8] A. Solladié-Cavallo in L. Liebeskind (Hrsg.): *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 1, JAI Press, Greenwich 1989, S. 99.
- [9] W. J. S. Lockley, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3819.
- [10] M. F. Semmelhack, G. R. Lee, *Organometallics* 6 (1987) 1839.