

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 10<sup>1)</sup>

## Metalltemplate zur Synthese carbocyclischer Vier- und Sechsringe aus Isonitrilen und Carbenkomplexen

Rudolf Aumann\* und Heinrich Heinen

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orleans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 28. Februar 1984

Isonitrile ( $R - NC$ ,  $R = CH_3, c-C_6H_{11}, t-C_4H_9$ ) reagieren mit Carbenkomplexen  $(CO)_5CrC(OCH_3)R'$  ( $R' = CH_3, C_6H_5$ ) unter Insertion der  $N=C$ -in die  $M=C$ -Bindung zu kristallin isolierbaren Keteniminkomplexen  $(CO)_5Cr(R)N=C=C(OCH_3)R'$  **2a–f**. Letztere sind sehr kondensationsfreudig und dismutieren bei Abwesenheit eines Reaktionspartners zu  $(CO)_6Cr$  und  $(CO)_4Cr$ -Komplexen **3a–f**, die ein 1,2-Bis(imino)cyclobutan **4** als Chelatligand enthalten. **4** bildet sich in einer Templatreaktion unter bisher unbekannter symmetrischer [2 + 2]-Dimerisierung des Keteniminliganden. Metallfreies **4** und ein davon abgeleitetes 1,2-Bis(hydroximino)cyclobutan **5** erhält man durch oxidative Zersetzung von **3** mit  $H_2O_2/OH^-$  oder  $H_2NOH$ . Die Bis(imino)cyclobutan-Komplexe **3d, e** isomerisieren beim Erwärmen zu Bis(imino)tetrahydronaphthalin-Komplexen **6d, e** durch Ringerweiterung des carbocyclischen Vier- zum Sechsring unter Einbeziehung des Aromaten. Die Thermolyse von **6e** oder **6e'** gibt ein metallfreies 1,2-Dihydronaphthalin **7**. Dieses kann in einer „Eintopfsynthese“ auch ohne Isolierung der Zwischenstufen **2, 3** und **6** direkt aus dem Carbenkomplex und dem Isonitril erhalten werden.

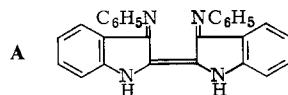
### Organic Syntheses with Transition Metal Complexes, 10<sup>1)</sup>

### Metal Templates for the Syntheses of Carbocyclic Four- and Six-membered Rings from Isonitriles and Carbene Complexes

Isonitriles ( $R - NC$ ,  $R = CH_3, c-C_6H_{11}, t-C_4H_9$ ) react with carbene complexes  $(CO)_5CrC(OCH_3)R'$  ( $R' = CH_3, C_6H_5$ ) to give ketenimine complexes  $(CO)_5Cr(R)N=C=C(OCH_3)R'$  **2a–f** via insertion of the isonitrile into the  $M=C$  bond. The complexes **2** are isolated in crystalline form. On warming they dismutate to  $(CO)_6Cr$  and  $(CO)_4Cr$  complexes **3a–f** of a 1,2-bis(imino)cyclobutane chelate ligand **4**. The ligands **4** are generated in a template reaction by a hitherto unknown symmetrical [2 + 2]dimerisation of the ketenimines. **4** and the 1,2-bis(hydroximino)cyclobutane **5** are obtained free of the metal by disengagement with  $H_2O_2/OH^-$  or  $H_2NOH$ , respectively. **3d, e** easily isomerize to give bis(imino)tetrahydronaphthalenes **6d, e** by expansion of the carbocyclic four- to the six-membered ring incorporating the phenyl group. Thermolysis of **6** leads to the formation of the 1,2-dihydronaphthaline derivative **7**. The latter is also accessible in a one-pot synthesis from the carbene complex and the isonitrile without isolation of the intermediates **2, 3**, and **6**.

Aufgrund ihrer carbenoiden Struktur und der damit verbundenen Tendenz zur  $\alpha$ -Addition neigen Isonitrile bekanntlich zu Oligo- und Polymerisationsreaktionen<sup>2)</sup>. Diese können spontan (z. B. Tetramerisierung von Phenylisonitril zu blauem Indigo-

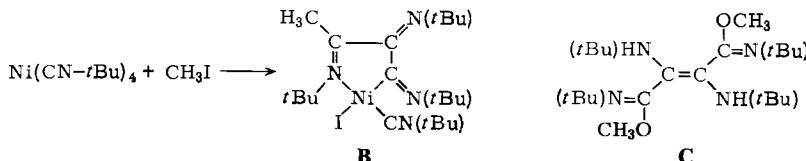
dianil (**A**)<sup>3)</sup>, oder durch Katalysatoren ausgelöst werden. Unter dem Einfluß von Übergangsmetallen entstehen cyclische oder offenkettige Produkte<sup>4)</sup>, in denen nach häufig recht einheitlichem Bauprinzip zwei oder mehrere Isonitrile über ihre terminalen Kohlenstoffatome miteinander verknüpft werden.



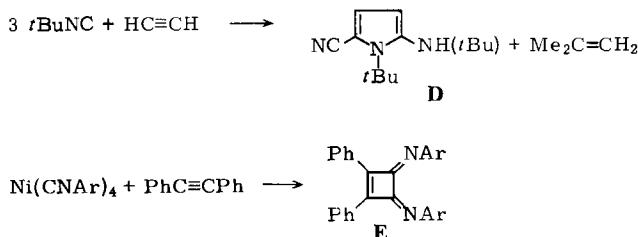
Eine Dimerisierung unter reduktiver Kupplung läßt sich so z. B. an siebenfach koordinierten Mo<sup>2+</sup>- und W<sup>2+</sup>-Komplexen erreichen<sup>5)</sup>.



Eine Trimerisierung zu **B** tritt bei Umsetzung von Tetrakis(*tert*-butylicontril)nickel mit Alkylhalogeniden ein<sup>6)</sup>.



Eine Tetramerisierung von *t*-Butylicontril zum Ethylen-Derivat **C** beobachtet man z. B. mit Ni<sup>2+</sup>-Katalysatoren in Methanol<sup>7)</sup>. Mit Acetylenen als zusätzlichen Reaktionspartnern entstehen unter Ni<sup>2+</sup>-Katalyse Pyrrole **D** oder Cyclobutene **E**<sup>8)</sup>.



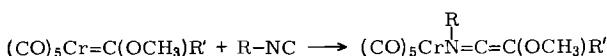
Ni<sup>2+</sup>-Salze katalysieren auch die Polymerisation von Isonitrilen zu Poly(iminomethylenen), die eine starre, helixförmige Struktur aufweisen<sup>9)</sup>.

Wir beschreiben nachfolgend Beispiele für die Kondensation von Isonitrilen mit Carbenkomplexen. Abhängig von den speziellen Reaktionspartnern und -bedingungen entstehen dabei in der Ligandensphäre des Metalls über Keteniminkomplexe als isolierbare Zwischenprodukte carbocyclische Vier- und/oder Sechsringe. Diese sind zunächst noch als Chelatliganden gebunden, können jedoch durch Oxidation leicht vom Metall abgespalten werden. Der Reaktionsverlauf wurde durch Isolierung einiger Zwischenstufen partiell aufgeklärt. Wir geben Rahmenbedingungen für eine gezielte Steuerung der Reaktion und beschreiben Verfahren zur Gewinnung metallfreier Liganden in einer „Eintopfsynthese“ ohne Isolierung von Zwischenstufen.

## 1. Templsynthese von Keteniminkomplexen **2a – f** durch Umsetzung von Carbenkomplexen **1a** und **b** mit Isonitrilen

Carbenkomplexe geben mit Isonitrilen Keteniminkomplexe. Dies wurde erstmals am Chrom-Alkoxycarbenkomplex **1b**<sup>10)</sup>, später auch an einem Eisen-Vinylcarbenkomplex beobachtet. Vom Eisen-Keteniminkomplex liegt eine Kristallstrukturanalyse vor<sup>11)</sup>. Die Reaktion scheint von allgemeiner Gültigkeit zu sein<sup>4)</sup>.

Die durch Insertion von Isonitril ( $R = \text{CH}_3, c\text{-C}_6\text{H}_{11}, t\text{-C}_4\text{H}_9$ ) in die  $M=C$ -Bindung der Carbenkomplexe **1a** oder **b** entstehenden Keteniminkomplexe **2a – f** lassen sich unter exakt eingehaltenen Reaktionsbedingungen in hoher Ausbeute kristallin isolieren.

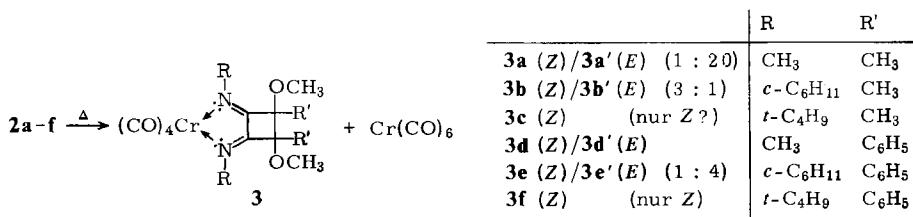


	R	R'	R	R'
<b>1a:</b> R' = CH <sub>3</sub>			<b>d</b>	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>b:</b> R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			<b>e</b>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
	<b>2a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
	<b>b</b>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	
	<b>c</b>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	
	<b>d</b>		<b>f</b>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

Die Reaktivität von Keteniminliganden unterscheidet sich charakteristisch von der metallfreier Ketenimine: z. B. erfolgt die Addition von Wasser am terminalen (nicht wie beim freien Ketenimin am zentralen) Kohlenstoffatom, wobei sich Acetyl- (bzw. Benzoyl-)aminocarben-Komplexe bilden<sup>10)</sup>. Durch tertiäre Basen (z. B. Pyridin) oder sperrige Isonitrile (z. B. Cyclohexylisonitril) werden die Keteniminliganden vom  $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Rest verdrängt und können so in metallfreier Form isoliert werden<sup>10)</sup>. In Abwesenheit von Reaktionspartnern neigen die über den Stickstoff an Chrom gebundenen Keteniminliganden zur Selbstkondensation.

## 2. Templsynthesen von Cyclobutanringen durch [2 + 2]-Kopf-Kopf-Dimerisierung von Keteniminen

Keteniminkomplexe **2a – f** dismutieren beim Erwärmen zu  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und  $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Komplexen **3**, die ein 1,2-Bis(imino)cyclobutan **4** als Chelatligand enthalten. Die carbocyclischen Vierringe entstehen durch Selbstkondensation der Keteniminliganden unter symmetrischer [2 + 2]-Dimerisierung der  $C=C$ -Bindung. Es handelt sich um eine echte Templat-Reaktion, da bei der Dimerisierung metallfreier Ketenimine stets die  $C=N$ -Bindung reagiert und dabei Azetidine, Diazetidine oder offenkettige Produkte gebildet werden<sup>12)</sup>.

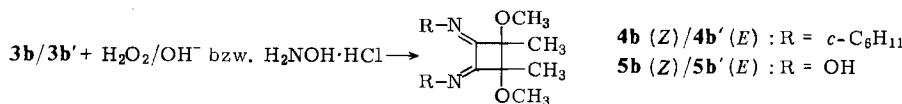


Mit Ausnahme von **3d** und **3d'** (s. unten 3.) wurden die Verbindungen **3** kristallin isoliert. Sie sind tiefblau, wie andere bereits bekannte 1,2-Diazabutadien-Komplexe<sup>13)</sup> und entstehen jeweils als *E/Z*-Isomerenpaare (bezüglich der C – C-Bindung zwischen den beiden sp<sup>3</sup>-hybridisierten C-Atomen), die sich an Kieselgel mit Petrolether/Ether (4:1) trennen lassen. Die Strukturzuordnung stützt sich auf C,H,N-Analysen und Massenspektren, wobei die jeweiligen Molekül-Ionen nur mit der FD-Methode beobachtet wurden. Die IR-Spektren im νC≡O-Bereich weisen eindeutig auf *cis*-L<sub>2</sub>Cr(CO)<sub>4</sub>-Komplexe hin. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ermöglichen die Konfigurationszuordnung der Substituenten am Vierring, da einerseits die OCH<sub>3</sub>-Protonenresonanzsignale der *Z*-Isomeren bei tieferem Feld als die der zugehörigen *E*-Isomeren beobachtet werden (für die CCH<sub>3</sub>-Gruppen gilt das Umgekehrte) andererseits die CO-Kohlenstoffresonanzsignale der zum Ligand *cis*-ständigen CO-Gruppen beim *Z*-Isomeren in zwei Linien aufgespalten sind. Beim *E*-Isomeren ist dies wegen der C<sub>2</sub>-Symmetrie des Moleküls nicht der Fall. Die spektroskopisch getroffenen Zuordnungen wurden durch eine Kristallstrukturanalyse von **3b'** bestätigt<sup>1)</sup>.

Da die Komplexe **3** letztlich in einer „Eintopfreaktion“ aus Carbenkomplexen und Isonitrilen leicht zugänglich und zudem relativ stabil sind, kann man sie als Depotverbindungen der bislang wenig bekannten 1,2-Bis(imino)cyclobutane<sup>14)</sup> betrachten und als deren Syntheseäquivalente einsetzen. Für die Abspaltung des Metalls wurden zwei Verfahren erprobt.

*Verfahren 1:* Eine Lösung von **3b/3b'** in Aceton wird durch tropfenweise Zugabe von 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und NaOH bei 25°C zersetzt, wobei die tiefblaue Farbe des Ausgangskomplexes allmählich verblaßt und die metallfreien 1,2-Bis(imino)cyclobutane **4b/4b'** (R = *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) nach Hydrolyse durch Extraktion mit Ether gewonnen werden.

*Verfahren 2:* Eine Lösung von **3b/3b'** in Methanol wird mit zwei Äquivalenten Hydroxylamin-hydrochlorid erwärmt. Der Komplex zersetzt sich unter Gasentwicklung, und man erhält die 1,2-Bis(hydroxyimino)cyclobutane **5a/5b'** in kristalliner Form. Die Strukturen der Produkte wurden durch GC/MS und spektroskopische Methoden ermittelt.



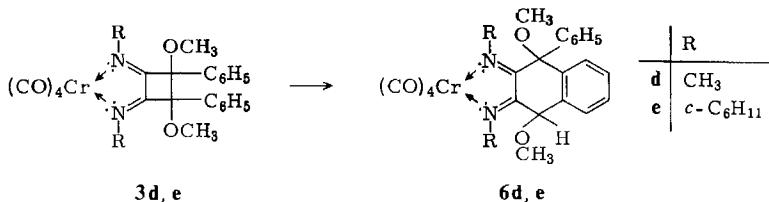
In metallfreier Form liegen die Bis(imine) **4b** und **b'** vermutlich in der *syn/anti*-Konfiguration bezüglich der C = N-Bindungen vor. Jedenfalls deuten <sup>1</sup>H-NMR-Messungen (s. Exp. Teil) darauf hin, daß das Molekül **4** im Gegensatz zu **3** oder **5** weder eine C<sub>2</sub>-Achse noch eine Spiegelebene aufweist.

### 3. 2,3-Bis(imino)tetrahydronaphthaline durch Ringerweiterung komplexgebundener 1,2-Bis(imino)cyclobutane.

#### Ein neuer, einfacher Zugang zur Dihydroronaphthalin-Reihe

Durch die Komplexierung des 1,2-Bis(imino)cyclobutan-Systems über die Stickstoffatome an das (kleine) Chromatom wird im Vierring von **3a – f** eine starke Spannung aufgebaut, erkennbar am mit 164 pm ungewöhnlich langen Bindungsabstand zwischen den beiden sp<sup>3</sup>-C-Atomen von **3b'**<sup>1)</sup>. Aus dieser Spannung resultiert eine deutliche Ten-

denz zur Isomerisierung durch Ringaufweitung zum Sechsring unter Einbeziehung einer exocyclischen Doppelbindung (Umlagerung von **3** zu **6**). Eine solche Isomerisierung tritt bereits dann ein, wenn die Doppelbindung – wie in **3a – f** der Fall – Teil eines aromatischen Systems ist. Entsprechend sind Vierringliganden mit *C*-Aryl-Gruppen thermisch instabil, wobei sich deutliche Unterschiede in Abhängigkeit von der Größe des jeweiligen Substituenten R am Isonitril ergeben:



Z. B. isoliert man bei Umsetzung von **1b** mit (dem kleinen) Methylisonitril ( $R = \text{CH}_3$ ) nicht die primären Kondensationsprodukte **3d** und **3d'**, sondern deren Isomerisierungsprodukte, die 2,3-Bis(imino)tetrahydronaphthalin-Komplexe **6d** und **6d'**. Diese entstehen nebeneinander zu etwa gleichen Anteilen. Sie unterscheiden sich durch die relative Anordnung beider Methoxygruppen (*Z* bzw. *E*, wobei die *E*-Konfiguration jeweils durch einen Strich ('') gekennzeichnet ist).

Bei Umsetzung von **1b** mit dem sperrigen Cyclohexylisonitril ( $R = c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ ) hingegen lassen sich in hoher Ausbeute problemlos die tiefblauen Vierring-Chelate **3e** und **3e'** gewinnen, die bei  $60^\circ\text{C}$  in Lösung sogar mehrere Stunden unzersetzt haltbar sind. Erst bei stärkerem Erwärmen in Lösung oder beim Schmelzen der kristallinen Verbindungen erfolgt hier die Umlagerung zu den violetten Sechsring-Chelat-Komplexen **6e** bzw. **6e'**.

Interessanterweise entstehen bei der Isomerisierung von **3e** überwiegend **6e**, aus **3e'** bevorzugt **6e'**, d. h. die Reaktion verläuft unter (teilweiser) Konfigurationserhaltung. Diese Selektivität läßt sich qualitativ anhand von DC-Tests demonstrieren, da die vier letztgenannten Komplexe deutlich voneinander verschiedene Retentionszeiten aufweisen: aus der 1. blauen (Vierring)verbindung (**3e**) entsteht überwiegend die 2. violette (Sechsring)verbindung (**6e**) (**3e** und **6e** haben beide die *Z*-Konfiguration) bzw. aus der 2. blauen (Vierring)verbindung (**3e'**) entsteht bevorzugt die 1. violette (Sechsring)-verbindung (**6e'**) (**3e'** und **6e'** weisen *E*-Konfiguration auf).

Den Gedächtniseffekt führen wir darauf zurück, daß die Umlagerung von **3e** durch Abspaltung einer zum Aromat *trans*-ständigen Methoxygruppe eingeleitet wird, unter Bildung eines Ionenpaares (in einem  $\text{S}_{\text{N}}2$ -ähnlichen Reaktionsschritt), das anschließend auf der gleichen Molekülseite weiterreagiert. Die Umlagerung von Verbindung **3e'**, die keine zum Aromat *trans*-ständige Methoxygruppen aufweist, verläuft deutlich langsamer und mit „schwächerem Gedächtnis“ für die Konfiguration, da in diesem Fall die Isomerisierung durch einen  $\text{S}_{\text{N}}1$ -ähnlichen Reaktionsschritt eingeleitet werden muß.

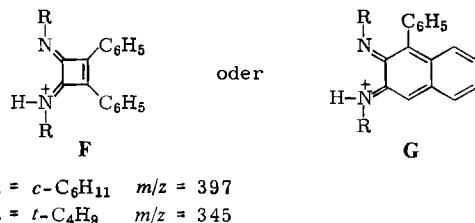
Von den konfigurationsisomeren Komplexen **6** sind zusätzlich jeweils Konformerenpaare möglich, wie man an Dreiding-Molekülmodellen leicht sehen kann. Dabei besetzt der Phenylrest entweder eine axiale oder eine äquatoriale Position. Letzteres führt zu beträchtlicher ekliptischer Wechselwirkung zwischen dem Phenylkern und dem Substi-

tuenten am Stickstoff. Vermutlich deshalb ist diese Konformation nur wenig populiert. Hierauf baut unsere Konfigurationszuordnung mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie: Man erwartet eine Hochfeldverschiebung für das Resonanzsignal des Methinprotons durch den Anisotropie-Effekt der Phenylgruppe, falls beide Gruppen auf der gleichen Ringseite in 1,4-Stellung sich befinden (d. h. bei Z-Konfiguration beider Methoxygruppen in **6d** bzw. **6e**). Das Resonanzsignal des Methinprotons liegt bei der von uns der Z-Reihe zugeordneten Verbindung jeweils um 0.5 ppm bei höherem Feld als beim entsprechenden *E*-Isomeren.

Mit zunehmendem Raumbedarf des Substituenten am Isonitril werden die Vierringe offensichtlich (kinetisch) stabiler bzw. die korrespondierenden Sechsringe aufgrund der beschriebenen sterischen Wechselwirkung instabiler; jedenfalls lässt sich bei Umsetzung von **1b** mit *tert*-Butylisonitril und anschließender thermischer Disproportionierung lediglich das Vierringderivat **3f** isolieren. Eine Isomerisierung zum Sechsring unterbleibt, da in diesem die Substituenten ( $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) zu dicht gepackt wären.

**3f** wird bei Umsetzung von **1b** mit *tert*-Butylisonitril als einziges Isomeres erhalten. Seine Konfiguration lässt sich daher – mangels Vergleichsmöglichkeit mit dem anderen Isomeren – nicht anhand von  $^1\text{H}$ -, wohl aber anhand von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen eindeutig der Z-Reihe zuordnen: man beobachtet *zwei*  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale für die *cis*-ständigen Carbonylgruppen des oktaedrischen Komplexes, wodurch  $C_2$ -Symmetrie ausgeschlossen wird.

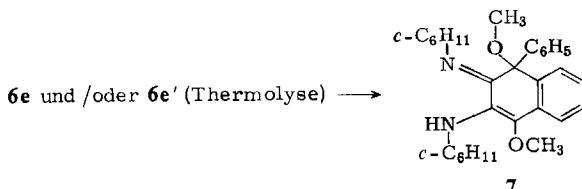
Die Aktivierung der (benzylständigen) Methoxygruppen durch den Aromat begünstigt die Isomerisierung der Vierringe. Sie zeigt sich auch in den Massenspektren der Verbindungen. Bei FD-Messungen von **3e**, **e'** und **f** treten (im Gegensatz zu **3a–c**) neben den Molekül-Ionen (bzw.  $\text{M}^+$  – CO bei **3f**) intensive Signale bei  $m/z = 397$  bzw. 345 auf, durch Abspaltung beider  $\text{OCH}_3$ -Gruppen. Den zugehörigen Ionen werden die Strukturen **F**, **G** zugeordnet.



Als Besonderheit werden in den Massenspektren der Verbindungen **3** und **6** (mit Ausnahme der  $\text{N}(t\text{Bu})$ -Derivate) generell neben den Molekül-Ionen intensive Signale bei  $m/z = \text{M}^+ - 1$  beobachtet, die durch Abspaltung von  $\alpha$ -Wasserstoff aus den intermedial gebildeten Diazabutadien-Metall-Radikalkationen zustandekommen. Das Intensitätsverhältnis  $\text{M}^+/\text{M}^+ - 1$  hängt stark von den Meßbedingungen ab und ändert sich auch bei FD-Messungen kontinuierlich.

Unsere Synthese eröffnet einen neuen Zugang zur Dihydronaphthalinreihe, der sich präparativ in einer „Eintopfsynthese“ nutzen lässt, wenn man **1b** mit dem entsprechenden Isonitril versetzt und das Gemisch auf  $160^\circ\text{C}$  erhitzt. Über die Zwischenstufen **2**, **3** und **6** bildet sich dabei das leuchtend gelbe 1,2-Dihydronaphthalin-Derivat **7**, das sich

leicht durch Chromatographie an Kieselgel abtrennen läßt. Offensichtlich wird das 2,3-Bis(imino)tetrahydronaphthalin in **6** durch den  $(CO)_4Cr$ -Rest stabilisiert und isomerisiert metallfrei unter Wasserstoffwanderung zum thermodynamisch stabileren konjuguierten System **7**.



Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

## Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung – falls nicht anders angegeben – unter Inertgas mit trockenen Lösungsmitteln. –  $^1H$ - und  $^{13}C$ -Kernresonanzspektren: Bruker WM 300. – Infrarotspektren: Perkin-Elmer 298 bzw. 457. – Massenspektren: Varian SM 1 und CH 7 Spektrometer. – Schmelzpunkte: Kupferblock mit unter Stickstoff abgeschmolzenen Kapillaren (nicht korrigiert). – Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. – Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 100. – Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254.

### 1. Darstellung der $(CO)_5Cr$ -Keteniminkomplexe **2a–f**

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Zur Lösung von 1.0 mmol Carbenkomplex **1a** bzw. **b** in 5 ml Petrolether (Inertgas) läßt man gleichmäßig unter lebhaftem Rühren bei  $-10\text{--}0^\circ C$  in 5–10 min die Lösung von 1.0 mmol Isonitril in 5 ml Petrolether tropfen. Ein lokaler Überschuß an Isonitril muß sorgfältig vermieden werden, da dies zu Folgereaktionen führt. Der Endpunkt der Reaktion (Äquivalenzpunkt) wird anhand von DC-Tests (Kieselgel, Petrolether/Methylenchlorid 4:1) überprüft. Durch Umkristallisieren aus Petrolether ( $-78^\circ C$ ) können die Keteniminkomplexe mit 60–95% Ausb. als hellgelbe Kristalle isoliert werden. **2a** und **b** sind besonders leicht, **2c–f** mit guten Ausbeuten erst nach einiger Übung erhältlich.

*Pentacarbonyl(2-methoxy-*N*-methyl-*I*-propen-*I*-imin-*N*)chrom (2a):* Schmp.  $48\text{--}49^\circ C$  (Lit.<sup>10</sup>)  $48.5\text{--}49.5^\circ C$ . –  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 2.90$  (3 H,  $OCH_3$ ), 2.60 (3 H,  $NCH_3$ ), 1.50 (3 H,  $CCH_3$ ). – IR (Hexan):  $\nu C \equiv O: 2067\text{ cm}^{-1}$  (10%), 1942 (95), 1940 (100), 1923 (60). – MS (70 eV):  $m/z = 291$  ( $M^+$ , 6%), 263 (5), 235 (2), 207 (6), 179 (7), 151 (56, CrL), 136 (16, 151 –  $CH_3$ ), 121 (22, 136 –  $CH_3$ ), 108 (30, 151 –  $CH_3CO$ ), 99 (20, L), 93 (38, 108 –  $CH_3$ ), 52 (100).

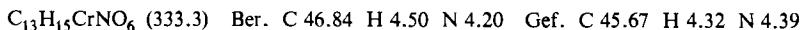
$C_{10}H_9CrNO_6$  (291.2) Ber. C 41.24 H 3.09 N 4.81 Gef. C 41.16 H 3.21 N 4.83

*Pentacarbonyl(*N*-cyclohexyl-2-methoxy-*I*-propen-*I*-imin-*N*)chrom (2b):* Schmp.  $65\text{--}66^\circ C$  (Lit.<sup>10</sup>)  $65.5\text{--}66.5^\circ C$ . –  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 3.20$  (3 H,  $OCH_3$ ), 3.16 (1 H, m,  $NCH$ ), 2.16 – 0.6 (10 H, m, Cyclohexyl), 1.77 (3 H,  $CCH_3$ ). – IR (Hexan):  $\nu C \equiv O: 2065\text{ cm}^{-1}$  (10%), 1938 (95), 1935 (100), 1919 (60). – MS (70 eV):  $m/z = 359$  ( $M^+$ , 4%), 331 (3), 303 (1), 275 (3), 247 (10), 219 (45, CrL), 176 (10, 219 –  $CH_3CO$ ), 167 (12, L), 161 (4, 176 –  $CH_3$ ), 85 (83), 79 (44, 161 –  $C_6H_{10}$ ), 55 (100).

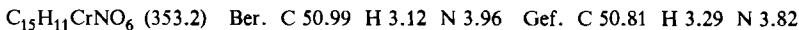
$C_{15}H_{17}CrNO_6$  (359.3) Ber. C 50.14 H 4.74 N 3.90 Gef. C 50.22 H 4.92 N 3.96

*(*N*-*t*-Butyl-2-methoxy-*I*-propen-*I*-imin-*N*)pentacarbonylchrom (2c):* Schmp. ca.  $20^\circ C$ . –  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 3.05$  (3 H,  $OCH_3$ ), 1.60 (3 H,  $CCH_3$ ), 0.90 (9 H,  $t$ - $C_4H_9$ ). – IR

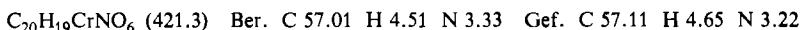
(Hexan):  $\nu\text{C}\equiv\text{O}$  2065  $\text{cm}^{-1}$  (10%), 1940 (95), 1938 (100), 1920 (60). – MS (70 eV):  $m/z$  = 333 ( $\text{M}^+$ , 2%), 305 (2), 277 (1), 275 (6, M –  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCH}_3)$ ), 232 (3.5), 220 (10), 193 (20, CrL), 141 (50, L), 85 (100, –  $\text{C}_4\text{H}_8$ ), 57 (100).



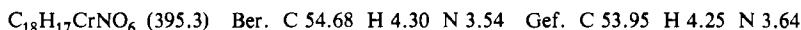
*Pentacarbonyl(2-methoxy-N-methyl-2-phenylethenimin-N)chrom (2d):* Schmp. 65°C (ab 60°C Blaufärbung). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.2 (5 H, m, Aromat), 3.05 (3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.70 (3 H,  $\text{NCH}_3$ ). – IR (Hexan):  $\nu\text{C}\equiv\text{O}$  2067  $\text{cm}^{-1}$  (10%), 1940 (100), 1924 (60). – MS (70 eV):  $m/z$  = 353 ( $\text{M}^+$ , 1%), 325 (0.6), 297 (1), 269 (0.5), 241 (1.3), 213 (4.5, CrL), 183 (4), 168 (5), 161 (12, L), 146 (8, CrN=C=C( $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ )), 105 (100), 77 (70).



*Pentacarbonyl(N-cyclohexyl-2-methoxy-2-phenylethenimin-N)chrom (2e):* Schmp. 40°C. –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.38, 7.15 und 6.95 (5 H, m, Aromat); 3.30 (1 H, m,  $\text{NCH}$ ), 3.20 (3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.90 (2 H, m), 1.31 (3 H, m), 0.84 (4 H, m), 0.54 (1 H, m, Cyclohexyl). – IR (Hexan):  $\nu\text{C}\equiv\text{O}$  2065  $\text{cm}^{-1}$  (10%), 1935 (100), 1920 (70). – MS (70 eV):  $m/z$  = 421 ( $\text{M}^+$ , 1%), 393 (0.3), 365 (0.5), 309 (1.5), 301 (4, M –  $\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ), 281 (4, CrL), 229 (4.5, L), 161 (34, CrCNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 147 (28, CrN≡CCH( $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ )), 105 (34, 147 – Cr), 43 (100).



*(N-tert-Butyl-2-methoxy-2-phenylethenimin-N)pentacarbonylchrom (2f):* Schmp. ca. 30°C, sehr zersetztlich. –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.50 (2 H), 7.20 (2 H) und 6.96 (1 H, Aromat): 3.30 (3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.20 (9 H,  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ). – IR (Hexan):  $\nu\text{C}\equiv\text{O}$  2065  $\text{cm}^{-1}$  (10%), 1942 (100), 1933 (100), 1918 (60); die Lösung zersetzt sich nach wenigen min auch bei sorgfältigem Luftauschluß vollständig, wobei neue Banden auftauchen bei 2056 (10), 1986 (100), 1956 (90). – MS (70 eV):  $m/z$  = 395 ( $\text{M}^+$ , 0.3%), 339 (0.3), 283 (0.5), 255 (2, CrL), 203 (30, L), 147 (90, L –  $\text{C}_4\text{H}_8$ ), 105 (100).



## 2. Darstellung der $(\text{CO})_4\text{Cr-1,2-Bis(imino)cyclobutan-Komplexe 3a – c, e, f}$

*Verfahren A:* In einem kleinen Sublimationsgefäß wird eine Probe der  $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Ketenimin-komplexe **2a, b, d, e** langsam auf 60°C erwärmt und der Druck dabei auf 5 – 10 Torr einreguliert. Die thermische Dismutation der Komplexe **2** zu  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (das unter diesen Bedingungen aus dem Reaktionsgemisch sublimiert) und den tiefblauen Komplexen **3** ist nach ca. 60 min beendet. Führt man die Reaktion bei wesentlich niedrigerem Druck durch als oben angegeben, so sublimieren auch die Ketenimin-komplexe. Der Sublimationsrückstand ist in Benzol mit tiefblauer Farbe vollständig löslich und besteht bei sorgfältigem Arbeiten ausschließlich aus den Verbindungen **3**, die sich durch Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Ether paarweise in Konfigurationsisomere trennen lassen. Die Thermolyse von **2c** und **f** führt man zweckmäßigerweise in einem evakuierten Kolben bei 25°C (3 d) durch, da bei höherer Reaktionstemperatur in diesem Fall Ketenimin abgespalten und dadurch die Ausbeute an **3** drastisch reduziert würde. DC-Tests dienen zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs. Zum Umkristallisieren löst man in möglichst wenig Benzol, versetzt mit der 20-fachen Menge Petrolether und kristallisiert bei –78°C (3 – 24 h). Ausbeuten an isolierten tiefblau bis schwarz glänzenden Kristallen 60 – 80%.

*Verfahren B:* Die Carbenkomplexe **1** werden wie unter 1. beschrieben in Petrolether mit dem entsprechenden Isonitril versetzt und dann in einem verschraubbaren Gefäß 1 h auf 60°C erwärmt. Luft und Feuchtigkeit müssen dabei sorgfältig ausgeschlossen werden, da durch sie Nebenreaktionen<sup>10)</sup> induziert werden.

**2.1. Komplexe 3a – c:** Hergestellt aus **1a** und Methyl-<sup>15</sup>, Cyclohexyl- bzw. *tert*-Butylisonitril<sup>16)</sup>. Die Verbindungen entstehen als Z/E-Gemische, die an Kieselgel (Säule 30 × 1.5 cm, Petrolether/Ether 4:1) getrennt werden.

**Tetracarbonyl(3,4-dimethoxy-N,N',3,4-tetramethyl-1,2-cyclobutandiimin-N,N')chrom, Z-Isomeres (3a):** Schmp. 114°C, rasch wandernder Komplex, Nebenprodukt (Produktverhältnis 3a:3a' = 5:95). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1, 300 MHz):  $\delta$  = 3.48 (6H, NCH<sub>3</sub>), 3.04 (6H, OCH<sub>3</sub>), 0.97 (6H, CCH<sub>3</sub>). – IR (Hexan): vC≡O 2009 cm<sup>-1</sup> (30%), 1919 (100), 1871 (60); (KBr): 1625 und 1830. – MS (FD):  $m/z$  = 362 ( $\text{M}^+$ ) und 360 ( $\text{M}^+ - 2\text{H}$ ).

**E-Isomeres (3a'): Schmp.** 105°C, langsam wandernder Komplex, Hauptprodukt. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1, 300 MHz):  $\delta$  = 3.48 (6H, NCH<sub>3</sub>), 2.90 (6H, OCH<sub>3</sub>), 1.06 (6H, CCH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  = 233 (*trans*-CO, breit bei 25°C), 213 (*cis*-CO, breit bei 25°C), 171.71 (C=N), 88.29 (C-OCH<sub>3</sub>), 53.16 (OCH<sub>3</sub>), 45.18 (NCH<sub>3</sub>), 14.07 (C-CH<sub>3</sub>). – IR (Hexan): vC≡O 2009 cm<sup>-1</sup> (30%), 1922 (100), 1875 (60); (KBr): 1590 und 1830. – MS (FD):  $m/z$  = 416 ( $\text{M}^+ + 54$ ) und 377; im Gegensatz zu 3a lässt sich auch bei Anwendung der FD-Technik kein Molekül-Ion beobachten.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{CrN}_2\text{O}_6$  (362.3) Ber. C 46.41 H 4.97 N 7.73 3a: Gef. C 46.21 H 5.00 N 7.62  
3a': Gef. C 45.80 H 5.07 N 7.62

**Tetracarbonyl(*N,N'*-dicyclohexyl-3,4-dimethoxy-3,4-dimethyl-1,2-cyclobutandiimin-N,N')chrom, Z-Isomeres (3b):** Schmp. nicht erkennbar; rasch wandernder Komplex, Hauptprodukt (Produktverhältnis 3b:3b' = 75:25). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1, 300 MHz):  $\delta$  = 3.80 (2H, m, =NCH), 3.15 (6H, OCH<sub>3</sub>); 2.25 (4H, m), 1.80 (4H, m), 1.60 (4H, m), 1.3–1.1 (6H, m, Cyclohexyl); 1.15 (6H, CCH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  = 232.29 (*trans*-CO), 213.01 und 212.43 (*cis*-CO), 171.16 (C=N), 86.19 (C-OCH<sub>3</sub>), 67.66 (NCH), 53.87 (OCH<sub>3</sub>); 34.82, 34.11, 25.26 (2C), 25.06 (5CH<sub>2</sub>), 18.66 (CH<sub>3</sub>). – IR (Hexan): vC≡O 2007 cm<sup>-1</sup> (50%), 1903 (100) sh, 1845 (70). – MS (70 eV): nur Zersetzungsprodukte, MS (FD):  $m/z$  = 498 ( $\text{M}^+ - \text{H}$ ). – UV (Hexan):  $\lambda$  = 660 nm ( $\epsilon$  = 6060), UV (Ethanol): 610 (4900).

**E-Isomeres (3b'): Schmp.** nicht erkennbar; langsam wandernder Komplex, Nebenprodukt. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1, 300 MHz):  $\delta$  = 3.80 (2H, m, NCH), 3.02 (6H, OCH<sub>3</sub>); 2.3 (4H, m), 1.8–1.5 (10H, m), 1.3–1.1 (6H, m, Cyclohexyl), 1.22 (6H, CCH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  = 232.1 (*trans*-CO), 213.0 (*cis*-CO), 170.56 (C=N), 88.90 (C-OCH<sub>3</sub>), 67.44 (NCH), 53.11 (OCH<sub>3</sub>); 34.47, 34.36, 25.21 (2C), 25.10 (5CH<sub>2</sub>), 15.26 (CH<sub>3</sub>). – IR (Hexan): vC≡O 2007 cm<sup>-1</sup> (50%), 1900 (100), 1845 (70). – MS (FD):  $m/z$  = 498 ( $\text{M}^+ - \text{H}$ ). – UV (Hexan):  $\lambda$  = 680 nm ( $\epsilon$  = 6850), UV (Ethanol): 610 (4500).

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{CrN}_2\text{O}_6$  (498.6) Ber. C 57.83 H 6.83 N 5.62 3b: Gef. C 57.27 H 6.87 N 5.68  
3b': Gef. C 57.70 H 6.70 N 5.40

**Tetracarbonyl(*N,N'*-di-*tert*-butyl-3,4-dimethoxy-3,4-dimethyl-1,2-cyclobutandiimin-N,N')chrom (3c):** Kein deutlich erkennbarer Schmp., allmähliche Zersetzung ab 140°C; entsteht als einziges blaues Reaktionsprodukt. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1, 300 MHz):  $\delta$  = 2.62 (6H, OCH<sub>3</sub>), 0.90 (6H, CCH<sub>3</sub>), 1.60 (18H, *tBu*). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  = 219.80 (*trans*-CO), 212.10 (*cis*-CO, keine Aufspaltung des Signals bei 25°C erkennbar), 170.13 (C=N), 88.73 (C-OCH<sub>3</sub>), 63.91 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 52.18 (OCH<sub>3</sub>), 31.78 (CH<sub>3</sub> *tBu*), 16.29 (3,4-CH<sub>3</sub>). – IR (Hexan): vC≡O 2009 cm<sup>-1</sup> (60%), 1908 (100), 1898 (80), 1857 (60). – MS (FD):  $m/z$  = 446 ( $\text{M}^+$ ), 418 (M – CO).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{CrN}_2\text{O}_6$  (446.5) Ber. C 53.81 H 6.73 N 6.28 Gef. C 53.29 H 6.76 N 6.04

## 2.2. Ligandenabspaltung aus 3b und 3b'

a) *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 1,2-Bis(imino)cyclobutane 4:* Zu 1.0 mmol des jeweiligen Komplexes 3 in 5 ml Aceton gibt man 0.1 g NaOH und 5 Tropfen 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Die blaue Farbe ist nach ca. 30 min verblaßt. Man verdünnt mit 20 ml Ether, setzt 20 ml Wasser zu und dampft die organische Phase ein. Aufarbeitung durch Chromatographie an Kieselgel (Platte, Petrolether/Ether).

**N,N'-Dicyclohexyl-3,4-dimethoxy-3,4-dimethyl-1,2-cyclobutandiimin (4b bzw. 4b')**: MS (70 eV): 1. und 2. Fraktion  $m/z = 334$  ( $M^+$ , 1%), 303 (3,  $M - OCH_3$ ), 251 (20,  $M - C_6H_{10}$ ), 196 (4), 179 (3), 169 (10), 251 –  $C_6H_{10}$ , 116 (100,  $CH_3O(CH_3)C=C(CH_3)OCH_3$ ). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz): 1. Fraktion:  $\delta = 4.29$  und 3.80 (je 1H, m, NCH), 3.48 und 3.32 (je 3H, s,  $OCH_3$ ), 1.8 – 0.9 (20H, m, Cyclohexyl), 2.44 und 2.42 (je 3H, s,  $CCH_3$ ). – 2. Fraktion:  $\delta = 4.38$  und 3.70 (je 1H, m, NCH), 3.45 und 3.42 (je 3H, s,  $OCH_3$ ), 1.8 – 1.3 (20H, m, Cyclohexyl), 1.42 und 1.38 (je 3H, s,  $CCH_3$ ).

b) *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 1,2-Bis(hydroxyimino)cyclobutane 5*: Die Lösung von 1.0 mmol 3 in 5 ml Methanol wird mit 2 Äquivalenten Hydroxylamin-hydrochlorid ca. 30 min auf 50°C erwärmt. Unter lebhafter Gasentwicklung verblaßt die Farbe fast vollständig. Man versetzt mit 20 ml Ether, dann mit 20 ml Wasser und chromatographiert die organische Phase an Kieselgel (Platte) mit Ether.

**3,4-Dimethoxy-3,4-dimethyl-1,2-cyclobutandion-dioxim, Z-Isomeres (5b)**: Langsamer wandernde Verbindung, Schmp. 172°C: – **5b** wurde die Z-Konfiguration zugeordnet, da das  $^{13}C$ -Resonanzsignal der  $CH_3$ -Gruppe bei tieferem Feld als bei **5b'** auftritt. Diesen Effekt beobachtet man auch bei den Komplexen **3b** und **3b'**, bei denen die Strukturzuordnung durch eine Röntgenstruktur-Analyse<sup>1)</sup> gesichert ist. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta = 1.60$  (6H,  $CCH_3$ ), 5.56 (6H,  $OCH_3$ ), 8.06 (2H, br, OH). –  $^{13}C$ -NMR ( $[D_6]Aceton$ , 75 MHz):  $\delta = 17.34$  ( $CH_3$ ), 54.95 ( $OCH_3$ ), 86.35 (C-3,4), 155.66 (C=N). – MS (70 eV):  $m/z = 185$  ( $M^+ - OH$ , 6%), 168 (8,  $M - 2 OH$ ), 153 (26, 168 –  $CH_3$ ), 116 (38,  $CH_3(OCH_3)C=C(OCH_3)$ ), 101 (100, 153 – NC – CN), 73 (56, 101 – CO).

**E-Isomeres (5b')**: Rascher wandernde Verbindung, Schmp. 160°C. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta = 1.60$  (6H,  $CCH_3$ ), 3.48 (6H,  $OCH_3$ ), 8.06 (2H, br, OH). –  $^{13}C$ -NMR ( $[D_6]Aceton$ , 75 MHz):  $\delta = 13.5$  ( $CH_3$ ), 54.56 ( $OCH_3$ ), 87.13 (C-3,4), 155.56 (C=N). – MS wie bei **5b**.

### 2.3. Komplexe 3e, f: Hergestellt aus **1b** und Cyclohexyl- bzw. *tert*-Butyliconitril.

**Tetracarbonyl(*N,N'*-dicyclohexyl-3,4-dimethoxy-3,4-diphenyl-1,2-cyclobutandiimin-*N,N'*)-chrom (3e)**: Schmp. 145°C (rote Schmelze); rasch wandernder Komplex, Nebenprodukt. –  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6/CS_2$  1:1, 300 MHz):  $\delta = 7.15$  – 7.07 (10H, m, Aromat), 3.60 (2H, m, NCH), 2.83 (6H,  $OCH_3$ ); 2.8 – 2.6 (4H, m), 1.90 (2H, m), 1.8 – 1.6 (6H, m), 1.5 (2H, m), 1.4 – 1.3 (2H, m), 1.1 – 0.8 (4H, m, Cyclohexyl). – IR (Hexan):  $\nu C\equiv O$  2006  $cm^{-1}$  (30%), 1912 (100), 1854 (60). – MS (FD):  $m/z = 623$  ( $M^+$ , 9), 622 ( $M^+ - H$ ), 397 ( $L - 2 OCH_3$ ).

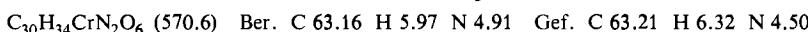
**3e'**: Schmp. 133°C (blaue Schmelze); langsam wandernder Komplex, Hauptprodukt. –  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6/CS_2$  1:1, 300 MHz):  $\delta = 6.78$  – 6.70 (10H, m, Aromat), 3.70 (2H, m, NCH), 3.36 (6H,  $OCH_3$ ); 2.45 (4H, m), 1.9 – 1.6 (8H, m), 1.5 (2H, m), 1.4 – 1.2 (2H, m), 1.1 – 0.9 (2H, m), 0.9 – 0.8 (2H, m, Cyclohexyl). – IR (Hexan):  $\nu C\equiv O$  2008  $cm^{-1}$  (30%), 1919 (100), 1911 (60), 1861 (80). – MS (FD):  $m/z = 623$  und 622 ( $M^+ - H$ ).

$C_{34}H_{38}CrN_2O_6$  (622.7) Ber. C 65.59 H 6.11 N 4.50 **3e**: Gef. C 65.95 H 6.35 N 4.38

**3e'**: Gef. C 65.87 H 6.40 N 4.47

**Tetracarbonyl(*N,N'*-di-*tert*-butyl-3,4-dimethoxy-3,4-dimethyl-1,2-cyclobutandiimin-*N,N'*)-chrom (3f)**: Kein Schmp., allmähliche Zersetzung beim Erwärmen; einziges blaues Reaktionsprodukt. –  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6/CS_2$  1:1, 300 MHz):  $\delta = 6.8$  – 6.6 (10H, m, Aromat), 3.48 (6H,  $OCH_3$ ), 1.56 (18H,  $CCH_3$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta = 230.66$  (*trans*-CO); 211.66, 213.16 (*cis*-CO), 169.30 (C=N); 138.86 (quartäres C von Phenyl), 127.61 (2 C), 127.47 (2 C), 127.54 (1 C), 94.47 (C-3,4), 65.60 (quartäres C *tBu*), 55.57 ( $OCH_3$ ), 31.76 ( $CH_3$  *tBu*). – IR

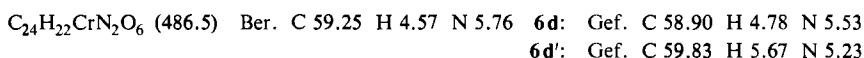
(Hexan):  $\nu\text{C}\equiv\text{O}$  2006 cm<sup>-1</sup> (40%), 1910 (100), 1903 (60), 1856 (40). – MS (FD):  $m/z = 543$  ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 542 ( $\text{M}^+ - \text{H} - \text{CO}$ ), 345 ( $\text{L} - 2\text{OCH}_3$ ).



**2.4. Tetrahydronaphthalin-chrom-Komplexe 6d, e; 6d und d'** entstehen als einzige Reaktionsprodukte bei der Thermolyse (40–50°C) von **2d**.

**Tetracarbonyl(1,4-dihydro-1,4-dimethoxy-N,N'-dimethyl-1-phenyl-2,3-naphthalindiimin-N,N')chrom (6d):** Schmp. 126°C; langsam wandernder Komplex. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1, 300 MHz):  $\delta = 7.4$  (3H, m), 7.2–6.9 (6H, m, Aromat), 4.95 (1H, s, Methinproton); 3.96 und 3.84 (je 3H,  $\text{NCH}_3$ ); 2.94 und 2.58 (je 3H,  $\text{OCH}_3$ ). – IR (Hexan):  $\nu\text{C}\equiv\text{O}$  2011 cm<sup>-1</sup> (60%), 1932 (100), 1878 (60). – MS (FD):  $m/z = 487$  ( $\text{M}^+$ , 30%), 486 ( $\text{M}^+ - \text{H}$ , 100%).

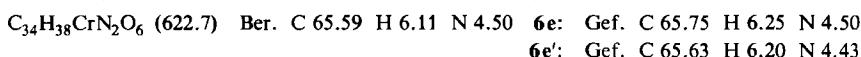
**6d':** Blaues glasartig erstarrtes Produkt, sintert bei 60–75°C, rasch wandernder Komplex. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1, 300 MHz):  $\delta = 7.3$  (3H), 7.1–6.9 (6H), 5.47 (1H, s, Methinproton); 4.11 und 3.83 (je 3H,  $\text{NCH}_3$ ); 2.78 und 2.58 (je 3H,  $\text{OCH}_3$ ). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 220$  (CO, bei 25°C breites Signal); 165.12 und 164.82 (C=N); 145.00, 138.28 und 130.83 (quartäre aromat. C); 129.95 (1C), 128.94 (1C), 128.59 (4C), 127.19 (1C), 124.86 (2C); 81.20 (C-1), 70.04 (C-4), 52.19 und 51.55 ( $\text{OCH}_3$ ); 50.13 und 49.65 ( $\text{NCH}_3$ ). – IR (Hexan):  $\nu\text{C}\equiv\text{O}$  2010 cm<sup>-1</sup> (20%), 1930 (100), 1880 (50). – MS (FD):  $m/z = 487$  ( $\text{M}^+$ , 20%), 486 ( $\text{M}^+ - \text{H}$ , 100%).



**6e und 6e'** lassen sich durch Thermolyse von kristallinem **3e** bzw. **3e'** (160°C, 10 min) oder durch Isomerisierung in Petrolether (Ampulle, 100°C, 15 h) gewinnen. Aufarbeitung durch Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Ether (4:1). Im Gegensatz zu den leuchtend blauen Ausgangskomplexen erscheinen die Produkte auf Kieselgel violett und wandern deutlich langsamer als die Verbindungen **3**. Umkristallisieren aus Petrolether (–78°C). Bei der Thermolyse entsteht in unterschiedlichen Mengen das (gelbe) Dihydronaphthalin-Derivat **7**, das beim Chromatographieren rascher wandert als die blauen Komplexe **6**.

**Tetracarbonyl(N,N'-dicyclohexyl-1,4-dihydro-1,4-dimethoxy-1-phenyl-2,3-naphthalindiimin-N,N')chrom (6e):** Schmp. ab 190°C (Zers.); langsam wandernder Komplex. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1, 300 MHz):  $\delta = 7.5$ –6.9 (9H, Aromaten), 5.38 (1H, s, Methinproton); 4.95 und 4.40 (je 1H, m,  $\text{NCH}$ ); 3.10 und 2.64 (je 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.1–1.9 (20H, Cyclohexyl). – IR (Hexan):  $\nu\text{C}\equiv\text{O}$  2007 cm<sup>-1</sup> (60%), 1924 (100), 1912 (50), 1856 (60). – MS (FD):  $m/z = 623$  und 622 ( $\text{M}^+ - \text{H}$ ).

**6e':** Schmp. ab 140°C (Zers.); rasch wandernder Komplex. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1, 300 MHz):  $\delta = 7.4$ –6.9 (9H, Aromaten), 5.80 (1H, s, Methinproton); 5.15 und 4.75 (je 1H, m,  $\text{NCH}$ ); 2.90 und 2.64 (je 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.1–0.9 (20H, Cyclohexyl). – IR (Hexan):  $\nu\text{C}\equiv\text{O}$  2006 cm<sup>-1</sup> (60%), 1926 (100), 1916 (50), 1859 (60). – MS (FD):  $m/z = 623$  und 622 ( $\text{M}^+ - \text{H}$ ).



**2.5. N-Cyclohexyl-3-(cyclohexylimino)-3,4-dihydro-1,4-dimethoxy-4-phenyl-2-naphthalamin (7):** In einem kleinen Schlenkrohr wird 1.0 mmol **3e**/**3e'** bei 15 Torr auf 160°C erwärmt. Sobald die blaue Farbe des Komplexes verschwunden ist, wird durch Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Ether (4:1) die gelbe Verbindung **7** isoliert. Nach Umkristallisieren aus Petrolether (–78°C) 0.35 g (76%), Schmp. 156°C. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 7.45$  (3H, m), 7.20 (3H, m), 7.10 (2H, m), 7.00 (1H, m), 5.60 (1H, s, br, NH, verschwindet beim Behandeln mit  $\text{D}_2\text{O}$ ), 4.30 (1H, m,  $\text{NCH}$ ), 3.80 (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.60 (1H, m,  $\text{NCH}$ ), 3.05 (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.0–0.9 (20H, Cyclohexyl). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta = 158$  (C=N); 146.48, 139.84,

137.44, 131.62, 129.84 (fünf quartäre C); 128.04 (2 CH), 127.99 (1 CH), 127.57 (1 CH), 126.60 (1 CH), 125.74 (1 CH), 124.27 (3 CH), 120.07 (1 CH), 80.06 (C-1,4), 58.19 und 57.25 (NCH), 52.32 und 51.33 (OCH<sub>3</sub>); 34.05, 33.70, 32.55, 26.20, 25.93, 24.41, 24.31, 24.24, 24.03 (10 CH<sub>2</sub>). – IR (KBr): 3280 cm<sup>-1</sup> (NH), 1660 und 1600 (NH bzw. C=N). – MS (70 eV): *m/z* = 458 (M<sup>+</sup>, 24%), 427 (84, M – OCH<sub>3</sub>), 411 (16), 345 (40, 427 – C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>), 261 (10), 220 (8), 209 (12), 83 (34), 56 (100).

- 1) 9. Mitteil.: *R. Aumann, H. Heinen und C. Krüger*, Angew. Chem. **96**, 234 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 223 (1984).
- 2) Vgl. *I. Ugi*, Isonitrile Chemistry, Academic Press, New York 1971.
- 3) *C. Grundmann*, Chem. Ber. **91**, 1380 (1958).
- 4) Neuerer Übersichtsartikel: *E. Singleton und H. E. Oosthuizen*, Adv. Organomet. Chem. **22**, 209 (1983).
- 5) *C. M. Giandomenico, C. T. Lam und S. J. Lippard*, J. Am. Chem. Soc. **104**, 1263 (1982).
- 6) *S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, M. Naruto und K. Ataka*, J. Chem. Soc. **95**, 3180 (1973).
- 7) *S. Otsuka, A. Nakamura und K. Ito*, Chem. Lett. **1972**, 939.
- 8) *M. Jautelat und K. Ley*, Synthesis **1970**, 593; *Y. Suzuki und T. Takizawa*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 837.
- 9) *W. Drenth und R. J. M. Nolte*, Acc. Chem. Res. **12**, 30 (1979).
- 10) *R. Aumann und E. O. Fischer*, Chem. Ber. **101**, 954 (1968); *C. G. Kreiter und R. Aumann*, ebenda **111**, 1223 (1978).
- 11) *T.-A. Mitsudo, H. Watanabe, Y. Komiya, Y. Watanabe, T. Takaegami, K. Nakatsu, K. Kinoshita und Y. Miyagawa*, J. Organomet. Chem. **190**, C 39 (1980).
- 12) *M. W. Barker und W. E. McHenry* in The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds, *S. Patai* Ed., Teil 2, S. 701 – 720, Wiley, New York 1980; *G. R. Krow*, Angew. Chem. **83**, 455 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 435 (1971).
- 13) *H. Bock und H. tom Dieck*, Angew. Chem. **78**, 549 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 520 (1966). Neuer Übersichtsartikel: *G. van Koten und K. Vriesse*, Adv. Organomet. Chem. **21**, 151 (1982).
- 14) *W. J. Middleton*, J. Org. Chem. **30**, 1402 (1965).
- 15) *J. G. Mottern und W. H. Flechtnar*, Spectrochim. Acta **18**, 995 (1962); *H. L. Jackson und B. C. McKusick*, Org. Synth. **35**, 62 (1955).
- 16) *I. Ugi und R. Meyr*, Chem. Ber. **93**, 239 (1960).

[70/84]