

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 11¹⁾

Cyclopentanierung von Aromaten. Regiospezifische Anellierung durch Templatssynthese mit Carbenkomplexen und Methylisocyanid

Rudolf Aumann* und Heinrich Heinen

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

Eingegangen am 19. Dezember 1984

Die regiospezifische Anellierung eines carbocyclischen Fünfrings an einen Arylrest gelingt in einer Templatssynthese durch Addition zweier Äquivalente Methylisocyanid an den entsprechenden Arylcarbenkomplex $(CO)_5M=C(O\text{Alkyl})\text{Aryl}$ ($M = \text{Cr, Mo}$) (1). Der Fünfring besteht aus dem Carben-, den beiden Isocyanid- sowie dem α - und dem *ipso*-Kohlenstoff des Arylrests. Die Additionsprodukte lassen sich als tiefblaue $(CO)_4M\text{-}1,2\text{-Bis(imino)cyclopentan-Komplexe 2}$ isolieren. Neben **2** entstehen Säureamide **4**. Durch oxidative Zersetzung von **2** mit HIO_4 werden – vermutlich über Radikalkationen – 1,2-Cyclopentandione **6** sowie Carbonsäuren **7** und **8** erhalten.

Organic Syntheses with Transition Metal Complexes, 11¹⁾

Cyclopentane Annulation of Aromatic Compounds. Regiospecific Template Synthesis via Arylcarbene Complexes and Methyl Isocyanide

The regiospecific annulation of a carbocyclic five-membered ring to an aryl group is achieved in a template synthesis on addition of two equivalents of methyl isocyanide to the corresponding arylcarbene complex $(CO)_5M=C(O\text{Alkyl})\text{aryl}$ ($M = \text{Cr, Mo}$) (1). The five-membered ring contains the carbene-, the two isocyanide- as well as the α - and the *ipso*-carbon atom of the aryl group. The products are easily isolated as deeply bluecolored $(CO)_4M\text{-}1,2\text{-bis(imino)cyclopentane complexes 2}$. Oxidative decomposition of **2** by HIO_4 yields 1,2-cyclopentanediones **6** and carboxylic acids **7** and **8** via an intermediate radical cation. Side products of the synthesis of **2** are the amides **4**.

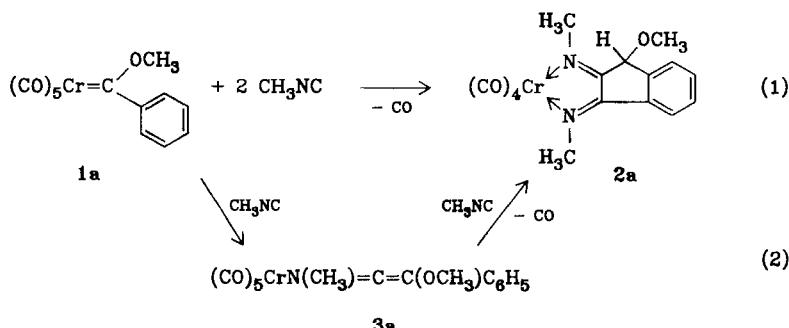
Aus Isocyaniden und Carbenkomplexen kann man – abhängig von den jeweiligen Reaktionspartnern und -bedingungen – carbocyclische Vier-, Fünf- oder Sechsringe aufbauen.

Wir beschrieben kürzlich¹⁾ die Eintopsynthese symmetrischer 1,2-Bis(imino)-cyclobutane durch *1: 1-Addition* von Isocyaniden an Carbenkomplexe. Dabei entstehen intermediär komplexgebundene Ketenimine, die am Metall zum carbocyclischen Vierring dimerisieren. Bei Verwendung von *Arylcabenkomplexen* wurde eine Ringerweiterung des Vier- zum Sechsring beobachtet, unter Einbau zweier Kohlenstoffatome des Aromaten.

Wir finden nun, daß bei *2:1-Addition* von *Methylisocyanid* an *Arylcarbenkomplexe* die zunächst entstehenden Keteniminliganden nicht dimerisieren, sondern in einer offensichtlich rascher verlaufenden Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Methylisocyanid durch [4 + 2]-Cycloaddition ein 1,2-Bis(imino)cyclopentan entsteht.

Die Voraussetzungen für die Bildung von Vier-, Fünf- bzw. Sechsringen bei Umsetzung von Carbenkomplexen mit Isocyaniden sind in ihren Grundzügen zumindest soweit geklärt, daß der jeweils zu erwartende Reaktionsverlauf vorhergesagt werden kann.

Setzt man z. B. Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**1a**) mit zwei Äquivalenten Methylisocyanid um, so entsteht der 1,2-Bis(imino)indankomplex **2a**. Daß diese Reaktion über den Keteniminkomplex **3a**¹⁾ verläuft, wurde durch ein Kontrollexperiment (2) belegt.

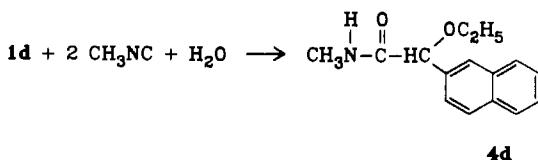


Man kann das Zwischenprodukt **3a** in hoher Ausbeute isolieren, wenn man **1a** mit genau einem Äquivalent Methylisocyanid umsetzt und dabei für eine rasche und gleichmäßige Durchmischung sorgt¹⁾. Erst bei Zugabe eines zweiten Äquivalents Methylisocyanid entsteht aus **3a** das tiefblaue Bis(imino)cyclopentan-System **2a**. Die erste Stufe der Reaktion wird in diesem Fall deutlich rascher durchlaufen als die zweite. Für die nachfolgend erwähnten Beispiele trifft dies aber nicht immer zu.

Die Ausbeuten unterscheiden sich bei Verwendung von Chrom- oder Molybdänkomplexen nur unwesentlich. Für eine präparative Nutzung der Reaktion ziehen wir daher die preisgünstigeren Molybdänkomplexe vor.

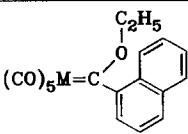
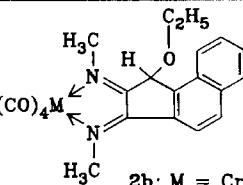
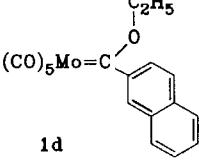
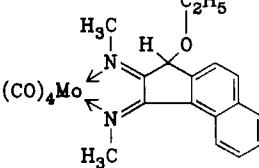
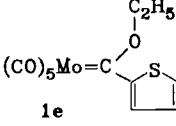
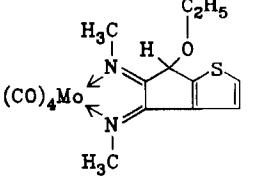
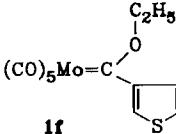
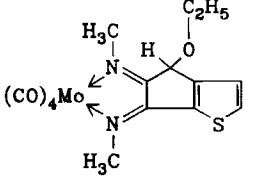
Die Fünfringanellierung gelingt mit Methyl- und Phenylisocyanid²⁾. Sperrige Isocyanide, wie Cyclohexyl- oder *tert*-Butylisocyanid, bilden mit dem Carbenkomplex zwar den entsprechenden Keteniminkomplex, jedoch wird bei Einwirkung eines weiteren Äquivalents Isocyanid in einer Nebenreaktion das Ketenimin vom Metall verdrängt^{1,3)}. Man kann das Ketenimin rein isolieren oder an feuchtem Kieselgel in das entsprechende Säureamid, z. B. **4d**, überführen.

Durch Verwendung von Methylisocyanid und von unpolaren Lösungsmitteln läßt sich diese Nebenreaktion zurückdrängen, sie läßt sich aber nicht vollständig unterdrücken.



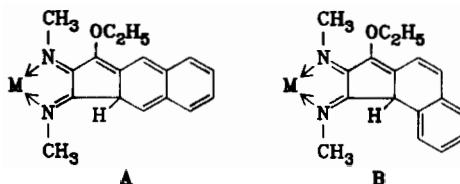
Die Fünfringenellierung verläuft regiospezifisch. Dies zeigen unsere Untersuchungen an 1- und 2-Naphthyl- sowie an 2- und 3-Thienylresten, deren Ergebnis in Tab. 1 zusammengefaßt ist.

Tab. 1. Cyclopentanierung von Arylcarbenen mit CH_3NC

Ausgangsmaterial	Produkt
	 2b: M = Cr
1b: M = Cr 1c: M = Mo	2c: M = Mo
	 2d
	 2e
	 2f

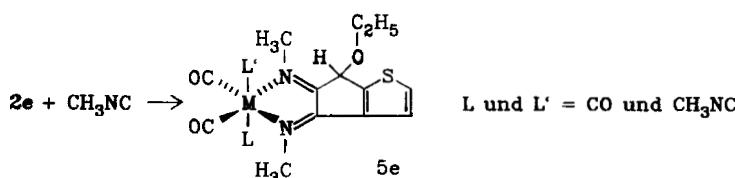
Erwartungsgemäß wird beim 2-Naphthyl- und 3-Thienylkomplex von den a priori denkbaren zwei Isomeren aus kinetischen Gründen bevorzugt dasjenige gebildet, das über die energetisch günstigere Vorstufe entsteht.

Da z. B. Vorstufe A aufgrund des chinoiden Systems energetisch weniger günstig ist als die aromatische Vorstufe B, führt die Addition von Methylisocyanid an 1d über B zum Komplex 2d, nicht jedoch über A zu einem linear anellierten Produkt.



Abgesehen von ihrer Regiospezifität hat eine Cyclopentanierung nach unserem Verfahren den Vorzug, leicht durchführbar zu sein. Es muß lediglich die jeweilige Arylverbindung durch H/Li- oder Br/Li-Austausch mit *n*-Butyllithium in die entsprechende Aryllithiumverbindung und diese anschließend nach bekanntem Verfahren⁴⁾ in den Arylcarbenkomplex übergeführt werden (Arbeitszeit 2–3 h). Durch Addition von zwei Äquivalenten Methylisocyanid an den Carbenkomplex erhält man die an ihrer tiefblauen Farbe leicht erkennbare Verbindung 2, die sich durch Kristallisation oder Chromatographie leicht abtrennen läßt.

Als Nebenprodukte entstehen geringe Mengen $(CO)_6M$ ($M = Cr$ bzw. Mo) und in (abhängig von der jeweiligen Darstellung) wechselnden Anteilen $(CO)_5(CH_3NC)M$ sowie metallfreies Ketenimin, das beim Chromatographieren an Kieselgel zum Säureamid 4 hydrolysiert. Läßt man in polaren Lösungsmitteln, wie Ether, THF, überschüssiges Methylisocyanid auf 2 einwirken, so wird langsam eine apikale CO-Gruppe durch dieses ersetzt und dabei der (ebenfalls blaue) *fac*-($CO)_3M$ -Komplex 5 gebildet.



Die Strukturzuordnung für die Komplexe 2a–f stützt sich auf Elementaranalysen, MS(FD)-, IR- sowie ^{13}C - und 1H -NMR-Messungen.

Oxidative Zersetzung der Bis(imino)cyclopentan-Komplexe 2

Mit Hilfe cyclischer Voltammetrie wurde die Redoxchemie sowie die oxidative Stabilität der neuen Komplexliganden untersucht. Ein typisches Voltammogramm des Chromkomplexes 2b zeigt Abb. 1.

Man beobachtet drei rasch verlaufende Oxidationsschritte mit Peakpotentialen bei +0.45 V (reversibel), +1.09 und +1.81 V (beide irreversibel) sowie einen reversiblen Reduktionsschritt bei –1.36 V. Kurven aus dem Peakstrom und dem Quadrat der Durchfahrgeschwindigkeit sind nahezu linear in den Bereichen von +0.2 bis +0.7 V bzw. von –1.0 bis –1.5 V, was auf Diffusionskontrolle beim

ersten Oxidations- bzw. Reduktionsschritt hindeutet. Das Voltammogramm des Molybdänkomplexes **2c** zeigt ähnlich wie das des entsprechenden Chromkomplexes **2b** einen reversiblen Reduktionsschritt bei -1.21 V. Im Gegensatz zu **2b** sind jedoch bei **2c** alle Oxidationsschritte praktisch irreversibel.

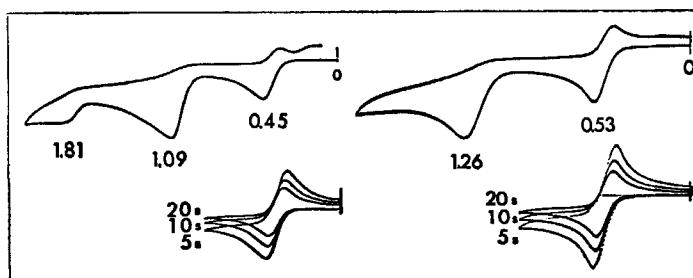
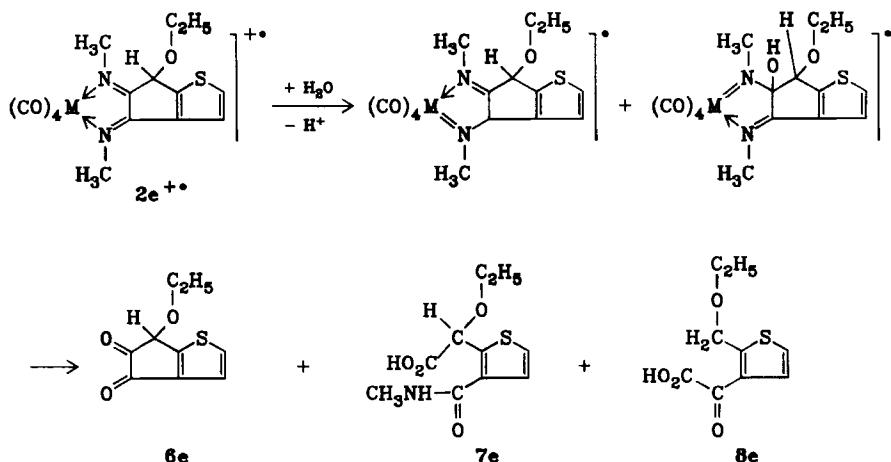


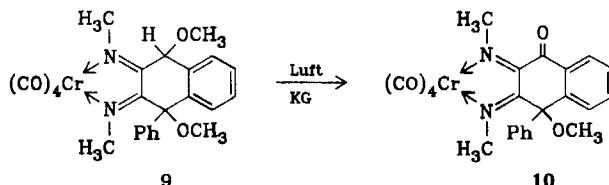
Abb. 1. Cyclic Voltammogramme von **2b** (links) und **9** (rechts), jeweils in 0.1 mM Lösung von Bu_4NBF_4 in Acetonitril mit einer Pt-Elektrode vs. SCE

Im primären Oxidationsprodukt, dem wir die Struktur eines Radikalkations 2e^{+} zuordnen, befindet sich das ungepaarte Elektron wahrscheinlich ligandenzentriert im delokalisierten metallacyclischen π -Orbital. Jedenfalls scheinen die Produkte **6e**–**8e** der oxidativen Zersetzung von **2e** mit HIO_4 hierauf hinzudeuten, wenn man davon ausgeht, daß die Addition von H_2O an einer der beiden $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen von 2e^{+} rascher ist als die Abspaltung des α -Wasserstoffs. Bei Oxidation mit Luft an einem festen Träger kann jedoch auch Zerfall unter Oxidation am α -Kohlenstoff eintreten (s. u.).



Das cyclische Voltammogramm des Bis(imino)cyclohexan-Komplexes **9¹⁾** (s. Abb. 1) unterscheidet sich kaum von dem des Bis(imino)cyclopentan-Komplexes **2b**. In heterogener Phase jedoch gelingt bereits durch Einwirkung von Luft auf

den an Kieselgel (KG) adsorbierten Komplex **9** (nicht jedoch **2e**) dessen Oxidation an der α -Position zu **10**.



Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Herrn M. Decker (AK Prof. H.-J. Schäfer, Münster) für die Aufnahme der cyclischen Voltammogramme.

Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas mit sorgfältig (!) getrockneten Lösungsmitteln. — ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WM 300. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 298 bzw. 457. — Massenspektren: Varian SM1 und CH7. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. — Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 100. — Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254.

Ausgangsmaterial: Die Pentacarbonylchrom- bzw. -molybdän-carbenkomplexe lassen sich in Anlehnung an die allgemeine Literaturvorschrift⁴⁾ bequem im 30-mmol-Maßstab herstellen: Man legt 30 mmol einer ca. 20proz. Hexanlösung von *n*-Butyllithium vor und tropft dazu (!) unter lebhaftem Rühren bei 0°C im Verlauf von ca. 10 min eine Lösung von 30 mmol Brombenzol, 1-Brom- bzw. 2-Bromnaphthalin, Thiophen bzw. 3-Bromthiophen in 50 ml Ether. Bei umgekehrtem Vorgehen, d. h. bei Zugabe von Butyllithium zu einer Lösung von 2-Bromnaphthalin bzw. 3-Bromthiophen erhält man durch Umlithierung der primären Reaktionsprodukte ein Gemisch verschiedener Lithierungsprodukte⁵⁾. Die Lösungen von Phenyl-, 1- bzw. 2-Naphthyl-, 2- bzw. 3-Thienyllithium tropft man unter lebhaftem Rühren (!) zu einer Suspension von 30 mmol des entsprechenden Hexacarbonyls in 20 ml Ether (ca. 30 min). Vor Zugabe der letzten 10% Lösung muß das Hexacarbonyl bereits vollständig in Lösung sein (andernfalls war der Gehalt an Organolithiumverbindung zu niedrig, was durch weitere Zugabe korrigiert werden muß). Der Ether wird im Wasserstrahlvak. möglichst vollständig (!) entfernt. Man lockert den Rückstand mit einem Spatel und versetzt dann rasch mit 50 ml Eiswasser. Dabei erhält man in einer nur sehr schwach (!) exothermen Reaktion eine klare, gelbbraune Lösung. Man überschichtet die wäßrige Phase mit 50 ml Petrolether und fügt dann (!) unter lebhaftem Rühren portionsweise Triethyloxonium-tetrafluoroborat zu. Der Endpunkt der Reaktion ist erreicht, wenn bei weiterem Zusatz von Oxoniumsalz keine Trübung eintritt. Die Carbenkomplexe werden durch drei- bis viermaliges Extrahieren mit jeweils 50 ml Petrolether gewonnen. Der in Petrolether nur wenig lösliche 2-Thienylkomplex wird mit Ether extrahiert. Die Wasserphase ist bei guter Reaktionsführung jetzt fast farblos und klar. Die jeweils roten Komplexe lassen sich aus Petrolether (der 3-Thienylkomplex aus Methylenchlorid/Petrolether bei –78°C) umkristallisieren. Die 2- und 3-Thienylcarbenmolybdänkomplexe **1e** bzw. **1f** können aufgrund der Protonenkopplungskonstanten leicht zugeordnet werden.

Die erstmals hergestellten Carbenkomplexe **1b**–**f** wurden anhand von Elementaranalysen sowie ^1H -NMR-Spektren charakterisiert.

Pentacarbonyl(ethoxy-1-naphthylcarben)chrom(0) (**1b**): Schmp. 91 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.87 (1H, m), 7.78 (1H, d, Aufspaltung = 8.2 Hz), 7.48 (2H, m), 7.04 (1H, d, J = 7.1 Hz), 4.36 (2H, „s“ breit, aufgrund dynamischer Effekte, OCH₂), 1.50 (3H, t, CH₃).

C₁₈H₁₂CrO₆ (376.3) Ber. C 57.46 H 3.21 Gef. C 57.50 H 3.19

Pentacarbonyl(ethoxy-1-naphthylcarben)molybdän(0) (**1c**): Schmp. 73 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.84 (1H, m), 7.77 (1H, dd, Aufspaltung = 8.3 und 0.7 Hz), 7.48 (4H, m), 7.13 (1H, d, aufgrund dynamischer Effekte verbreitert), 5.22 (2H, „s“, stark verbreitert bei 25 °C, OCH₂), 1.66 (3H, „s“, verbreitert, CH₃).

C₁₈H₁₂MoO₆ (420.2) Ber. C 51.45 H 2.88 **1c**: Gef. C 51.40 H 2.92

1d: Gef. C 51.59 H 2.88

Pentacarbonyl(ethoxy-2-naphthylcarben)molybdän(0) (**1d**): Schmp. 89 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.16 (1H, d, J = 1.6 Hz), 7.95 (1H, dd, J = 8.5 und 1.7 Hz), 7.84 (2H, m), 7.69 (1H, J = 8.6 und 1.9 Hz), 7.56 (2H, m), 5.22 (2H, q, OCH₂), 1.76 (3H, t, CH₃).

Pentacarbonyl(ethoxy-2-thienylcarben)molybdän(0) (**1e**): Schmp. 135 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.19 (1H, dd, $J_{3,4}$ = 4.1 Hz, $J_{3,5}$ = 1.1, 3-H), 7.76 (1H, dd, $J_{5,3}$ = 1.1, $J_{5,4}$ = 5.0, 5-H), 7.22 (1H, dd, $J_{4,3}$ = 4.1, $J_{4,5}$ = 5.0, 4-H), 5.07 (2H, q, OCH₂), 1.66 (3H, t, CH₃).

C₁₂H₈MoO₆S (420.2) Ber. C 38.30 H 2.13 **1e**: Gef. C 38.42 H 2.23

1f: Gef. C 38.32 H 2.33

Pentacarbonyl(ethoxy-3-thienylcarben)molybdän(0) (**1f**): Schmp. 91 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.22 (1H, dd, $J_{2,4}$ = 1.3 Hz, $J_{2,5}$ = 3.0, 2-H), 7.52 (1H, dd, $J_{4,2}$ = 1.2, $J_{4,5}$ = 5.3, 4-H), 7.27 (1H, dd, $J_{5,4}$ = 5.3, $J_{5,2}$ = 3.0, 5-H), 5.09 (2H, q, OCH₂), 1.68 (3H, t, CH₃).

Tetracarbonyl(3-methoxy-N,N'-dimethyl-1,2-indandiimin)chrom(0) (**2a**): Zu einer Lösung von 312 mg (1.0 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**1a**)⁴ in 3 ml Petrolether tropft man in 30 min bei 0 °C unter lebhaftem Rühren (!) 123 mg (3.0 mmol) Methylisocyanid in 20 ml Hexan. Dabei tritt allmählich Verfärbung von Orange nach Tiefblau ein. Die Reaktion lässt sich anhand von DC-Tests (Laufmittel Petrolether/Ether 4:1) bequem verfolgen. Nach ca. 20 min ist kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden. Nach 30 min wird die Lösung mit Petrolether/Ether an Kieselgel chromatographiert (Säule 2 × 30 cm). Die in der blauen Fraktion enthaltene Verbindung wird in möglichst wenig Methylenchlorid aufgenommen und nach Zugabe von 5 ml Petrolether bei -78 °C auskristallisiert. Ausb. (nicht optimiert) 150 mg (41%); Schmp. 115 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆/CS₂ 1:1, 300 MHz): δ = 7.49 (1H, m), 7.34 (1H, m), 7.23 (2H, m), 4.90 (1H, s, CH—OMe), 3.92 und 3.84 (jeweils 3H, s, NCH₃), 2.67 (3H, s, OCH₃). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 75 MHz): δ = 231.02 und 230.22 (trans-CO), 213.49 (2C, cis-CO), 173.09 und 165.99 (C=N), 145.46 und 134.46 (quartäre C des Aromaten); 131.87, 130.20, 127.59 und 124.83 (CH, Aromat), 72.28 (CHOMe), 46.89 und 46.70 (NCH₃). — IR (Hexan): ν C≡O 2006 cm⁻¹ (60%), 1923 (100), 1873 (50). — MS (FD): *m/z* = 366.

C₁₆H₁₄CrN₂O₅ (366.3) Ber. C 52.47 H 3.85 N 7.65 Gef. C 52.51 H 3.94 N 7.42

Tetracarbonyl(1-ethoxy-N,N'-dimethyl-1H-cyclopenta[a]naphthalin-2,3-diimin)chrom(0) (**2b**): 377 mg (1.0 mmol) **1b** werden wie oben mit 82 mg (2.0 mmol) Methylisocyanid umgesetzt. Über Nacht bei 0 °C kristallisiert der Komplex in fast schwarzen Nadeln, Schmp. 165 °C (aus Ether/Petrolether 1:10), Ausb. 240 mg (55%) nach Chromatographie an Kieselgel (nicht optimiert). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.32 (1H, m), 7.94 (3H, „s“ br), 7.65 (2H, m), 5.88 (1H, s, CH—OEt), 4.36 und 4.15 (jeweils 3H, NCH₃), 2.90 (2H, m, q eines AB-Systems, OCH₂), 1.07 (3H, t, CH₃). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 75 MHz): δ = 230.94 und 230.08

(*trans*-CO), 213.86 und 213.67 (*cis*-CO), 173.79 und 165.92 (C=N), 143.83 und 134.20 (C-3a und -9b), 133.09 und 130.83 (C-5a und -9a); 131.46, 129.07, 129.02, 128.28, 124.91 und 120.55 (CH des Aromaten), 71.35 (CHOEt), 59.76 (OCH₂), 46.89 und 46.52 (NCH₃), 15.39 (C-CH₃). — IR (Hexan): vC≡O 2003 cm⁻¹ (60%), 1928 (20), 1919 (100), 1870 (50); vC=N 1640. — MS (FD): *m/z* = 430 (M⁺ für ⁵²Cr).



Tetracarbonyl(1-ethoxy-N,N'-dimethyl-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin-2,3-diimin)molybdän(0) (2c**):** 421 mg (1.0 mmol) **1c** in 3 ml Petrolether werden wie oben mit 82 mg (2.0 mmol) Methylisocyanid in 20 ml Petrolether umgesetzt. In 2–5 h bei 25°C scheidet sich **2c** in Form tiefblauer, glitzernder Kristalle ab. Die Mutterlauge wird an Kieselgel chromatographiert (Säule 30 × 2 cm, Methylchlorid/Petrolether 1:15). Ausb. der an Kieselgel zersetlichen Verbindung nach Chromatographie 220 mg (46%, nicht optimiert), Schmp. 180°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.38 (1H, m), 7.98 (2H, „s“, zufällige Koaleszenz vicinaler Protonen), 7.94 (1H, m), 7.68 (2H, m), 5.92 (1H, s, CH—OEt), 4.26 und 4.16 (jeweils 3H, s, NCH₃), 2.92 (2H, m, q von AB-System, OCH₂), 1.08 (3H, t, CCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 224.01 und 223.35 (*trans*-CO), 203.94 und 203.43 (*cis*-CO), 173.99 und 165.76 (C=N), 143.62 und 134.37 (C-3a und -9b), 133.31 und 130.58 (C-5a und -9a); 131.56, 129.34, 128.97, 128.35, 124.94 und 120.84 (CH des Aromaten), 71.66 (CHOEt), 59.84 (OCH₂), 47.00 und 46.72 (NCH₃), 15.33 (C-CH₃). — IR (Hexan): vC≡O 2011 cm⁻¹ (60%), 1920 (100), 1918 (60), 1873 (50); vC=N 1640. — MS (FD): *m/z* = 476 (M⁺ für ⁹⁸Mo, zeigt das für Mo typische Isotopenmuster).



2c: Gef. C 53.76 H 3.97 N 5.70

2d: Gef. C 53.33 H 3.92 N 5.87

Tetracarbonyl(3-ethoxy-N,N'-dimethyl-3*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin-1,2-diimin)molybdän(0) (2d**):** 421 mg (1.0 mmol) **1d** in 3 ml Petrolether werden wie oben mit 82 mg (2.0 mmol) Methylisocyanid in 20 ml Petrolether umgesetzt. Ausb. nach Chromatographie an Kieselgel ca. 200 mg (42%, nicht optimiert), Schmp. 168°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.25 (1H, d), 8.14 (1H, d), 7.97 (1H, d), 7.68 (3H, m), 5.54 (1H, s, CH—OEt), 4.28 und 4.11 (jeweils 3H, s, NCH₃), 3.14 (2H, q, OCH₂), 1.17 (3H, t, CCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 223.76 und 223.36 (*trans*-CO), 204.05 und 203.53 (*cis*-CO), 174.84 und 166.80 (C=N), 146.61 und 134.63 (C-3a und -9b), 131.85 und 128.19 (C-5a und -9a); 135.59, 129.28, 127.58, 127.40, 126.94 und 122.77 (CH des Aromaten), 72.21 (CHOEt), 61.48 (OCH₂), 51.06 und 47.12 (NCH₃), 15.29 (C-CH₃). — IR (Hexan): vC≡O 2010 cm⁻¹ (60%), 1919 (100), 1910 (60), 1872 (50); vC=N 1640. — MS (FD): wegen der hohen Zersetlichkeit der Verbindung konnte auch mit Hilfe der FD-Methode kein MS erhalten werden.

***α*-Ethoxy-N-methyl-2-naphthalinacetamid (**4d**)** entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von **2d** durch Verdrängung des Ketenimins und nachfolgende Hydrolyse desselben bei der Chromatographie an Kieselgel. Ausb. ca. 30%. — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.88 (4H, m), 7.48 (3H, m), 6.91 (1H, „s“ br, NH), 4.90 (1H, s, CH—OEt), 3.54 (2H, q, OCH₂), 2.86 (3H, d, NCH₃), 1.26 (3H, t, CCH₃). — IR (KBr): vNH 3280 cm⁻¹, 1650 und 1530 (Amid I und II). — MS (70 eV): *m/z* = 243 (M⁺, 12%), 185 (100, M — CH₃NHCO), 157 (64, 185 — C₂H₄), 129 (90, 157 — CO).



Tetracarbonyl(6-ethoxy-N,N'-dimethyl-6*H*-cyclopenta[*b*]thiophen-4,5-diimin)molybdän(0) (2e**):** 376 mg (1.0 mmol) **1e** werden in 3 ml Benzol wie oben mit 82 mg (2.0 mmol) Methylisocyanid in 20 ml Benzol umgesetzt. Nach ca. 2 h trägt man die Reaktionslösung auf

Kieselgel (Säule 30 × 2 cm) und eluiert die blaue Zone mit Petrolether/Ether (4:1), wobei der Anteil an Ether allmählich bis 1:1 erhöht wird. Ausb. 180 mg (42%, aus Ether/Petrolether 1:10 bei –78 °C, nicht optimiert) blauviolette glitzernde Kristalle, Schmp. 122 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.58 (1H, d, $J_{2,3} = 5$ Hz), 7.40 (1H, d, $J_{2,3} = 5$), 5.47 (1H, s, $\text{CH}-\text{OEt}$), 3.98 und 3.96 (jeweils 3H, s, NCH_3), 3.44 (2H, q, OCH_2), 1.26 (3H, t, CCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 223.25 und 223.00 (*trans*-CO), 203.69 und 203.41 (*cis*-CO), 174.23 und 161.82 (C=N), 155.68 und 141.66 (C-3a und -6a), 121.61 und 133.01 (C-3, -2), 71.47 (C-6), 63.27 (OCH_2), 46.50 und 46.19 (NCH_3), 15.17 (C– CH_3). – IR (Hexan): $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 2013 cm^{-1} (60%), 1917 (100), 1915 (60), 1871 (60); $\nu\text{C}=\text{N}$ 1650 (m). – MS (FD): m/z = 432 (M^+ für ^{98}Mo , zeigt das für Mo typische Isotopenmuster).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{MoN}_2\text{O}_5\text{S}$ (430.3) Ber. C 41.87 H 3.28 N 6.51

2e: Gef. C 41.78 H 3.32 N 6.54

2f: Gef. C 41.94 H 3.42 N 6.23

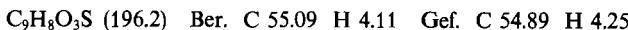
Tetracarbonyl(4-ethoxy-N,N'-dimethyl-4H-cyclopenta[b]thiophen-5,6-diimin)molybdän(0) (**2f**): Eine Lösung von 1.13 g (3.0 mmol) **1f** in 20 ml Petrolether wird oben bei 0 °C mit 164 mg (4.0 mmol) Methylisocyanid in 80 ml Petrolether umgesetzt. Nach 1 h bei 25 °C kühlt man ca. 24 h auf –15 °C. Dabei kristallisieren 200–300 mg (15–23%) tiefblaues **2f**. Als Hauptprodukt erhält man jedoch farbloses $\text{CH}_3\text{NCMo}(\text{CO})_5$ durch Verdrängung des Keteniminliganden. Ausb. nach Chromatographie an Kieselgel 130 mg **2f** (30%, nicht optimiert), Schmp. 172 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.80 (1H, d, $J_{2,3} = 5$ Hz), 7.28 (1H, d, $J_{2,3} = 5$), 5.40 (1H, s, $\text{CH}-\text{OEt}$), 4.00 und 3.86 (jeweils 3H, s, NCH_3), 3.38 (2H, q, OCH_2), 1.22 (3H, t, CCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 223.24 und 223.00 (*trans*-CO), 203.65 und 203.37 (*cis*-CO), 175.02 und 161.38 (C=N), 155.24 und 137.60 (C-3a, -6a), 137.22 und 124.18 (C-2, -3), 71.31 (C-4), 63.15 (OCH_2), 46.70 und 46.41 (NCH_3), 15.23 (C– CH_3). – IR (Hexan): $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 2011 cm^{-1} (60%), 1918 (100), 1915 (60), 1871 (60); $\nu\text{C}=\text{N}$ 1640 (m). – MS (FD): m/z = 432 (M^+ für ^{98}Mo , zeigt das für Mo typische Isotopenmuster).

fac-Tricarbonyl(6-ethoxy-N,N'-dimethyl-6H-cyclopenta[b]thiophen-4,5-diimin)(methylisocyanid)molybdän(0) (**5e**): Läßt man auf **2e** in Ether bei 25 °C Methylisocyanid einwirken, so tritt bereits nach kurzer Zeit leichte Gasentwicklung (CO) ein. Es bildet sich ein tiefblauer Komplex **5e**, der bei Chromatographie an Kieselgel mit Ether deutlich langsamer wandert als **2e**. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutet auf ein ca. 1:1-Gemisch aus *fac*-(CO)₃Mo-Komplexen hin, die sich durch die relative Lage des Isocyanidliganden und der OC_2H_5 -Gruppe unterscheiden. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.52 (1H, d, $J_{2,3} = 5$ Hz), 7.38 (1H, d, $J_{2,3} = 5$), 5.46 und 5.43 (Integralsumme entspricht 1H, s, $\text{CH}-\text{OEt}$), 3.94–3.92 (Integralsumme entspricht 6H, vier scharfe s, NCH_3), 3.46 und 3.36 (je 1H, q, diastereotope OCH_2 -Gruppe), 3.27 (3H, s, CNCH_3), 1.22 (3H, t, CCH_3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{MoN}_3\text{O}_4\text{S}$ (443.4) Ber. C 43.35 H 3.87 N 9.48 Gef. C 42.94 H 3.98 N 9.26

*Oxidative Zersetzung von **2e** mit Periodsäure:* Eine Lösung von 430 mg (1.0 mmol) **2e** in 20 ml Ether wird mit 229 mg (1.0 mmol) $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 1 ml Wasser versetzt und anschließend lebhaft gerührt. Innerhalb von 5–10 min beobachtet man eine lebhafte Gasentwicklung und das Verschwinden der blauen Farbe, wobei sich ein bräunlicher Festkörper abscheidet. Mit 3 ml 2 N NaOH extrahiert man jetzt die Carbonsäuren **7e** und **8e**. Die Etherlösung enthält **6e**, das nach Einengen und Zugabe von etwas Petrolether (oder durch Chromatographie an Kieselgel mit Ether) sich in Form gelber Kristalle isolieren lässt. Aus der wässrigen Lösung der Carboxylate können nach vorsichtigem Ansäuern mit 2 N HCl **7e** und **8e** mit Methylenchlorid extrahiert werden. Ihre Auf trennung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid/Aceton/Eisessig (6:1:1), wobei **7e** rascher wandert als **8e**.

6-Ethoxy-6H-cyclopenta[b]thiophen-4,5-dion (6e): Schmp. 91 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.56 (1H, dd, J_{2,3} = 5, J_{3,6} = 0.8 Hz, 3-H), 7.47 (1H, d, J_{2,3} = 5, 2-H), 5.08 (1H, d, J_{3,6} = 0.8, 6-H), 4.07 und 3.87 (je 1H, AB-System eines q, diastereotope CH₂O-Gruppe), 1.32 (3H, t, CCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 198.46 (O=C-5), 177.38 (O=C-4), 166.01 (C-6a), 149.26 (C-3a), 132.05 (C-2), 121.22 (C-3), 72.98 (C-6), 66.93 (OCH₂), 15.21 (C—CH₃). – IR (KBr): νC=O 1760 cm⁻¹ (O=C-5) und 1705 (O=C-4, durch Konjugation bathochrom verschoben). – MS (70 eV): m/z = 196 (24%, M⁺), 168 (98, M — CO), 140 (68, M — 2 CO), 139 (100, M — CH(OEt)), 111 (96, 139 — CO), 96 (100), 83 (74).



α-Ethoxy-3-(methylcarbamoyl)-2-thiophenessigsäure (7e): Schmp. 107 °C (aus Ether bei -78 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 13.78 (1H, br, CO₂H), 7.34 (1H, d, J_{4,5} = 5 Hz), 7.16 (1H, d, J_{4,5} = 5 Hz), 6.63 (1H, s, br, NH), 5.60 (1H, s, CH—OEt), 3.82 und 3.58 (je 1H, AB-System eines q, diastereotope CH₂O-Gruppe), 3.06 (3H, d, J_{CH,NH}, NCH₃), 1.31 (3H, t, CCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 169.68 und 166.70 (CO₂H bzw. CONHCH₃), 147.88 (C-2) und 130.56 (C-3), 126.56 und 125.07 (C-4, -5), 75.98 (CHOEt), 66.44 (OCH₂), 27.15 (NCH₃), 15.05 (C—CH₃). – IR (KBr): νNH 3340 cm⁻¹, 3300–2500 (CO₂H), 1740 und 1585 (CO₂H und Amid II). – MS (70 eV): m/z = 244 (M + 1), 243 (1%, M⁺), 214 (18), 198 (22, M — OEt), 170 (75, 198 — CO), 139 (100), 111 (20).

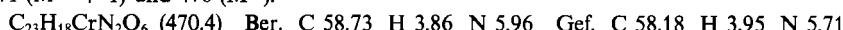


C₁₀H₁₅NO₅S (261.3) (Monohydrat) Ber. C 45.97 H 5.79 N 5.36

Gef. C 45.96 H 5.28 N 5.07

2-(Ethoxymethyl)-α-oxo-3-thiophenessigsäure (8e): Farbloses Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 6.2 – 5.2 (2H, br, CO₂H als Sesquihydrat), 8.16 (1H, d, J_{4,5} = 5 Hz), 7.26 (1H, d, J_{4,5} = 5), 5.02 (2H, s, CH₂OEt), 3.73 (2H, q, CH₂O), 1.32 (3H, t, CH₃). – IR (Film): νOH 3600–2400 cm⁻¹ (CO₂H), νC=O 1725 (CO₂H) und 1660 (offenkettig und durch Konjugation bathochrom verschoben). – MS (70 eV): m/z = 214 (M⁺, 8%), 169 (12, M — HCO₂), 168 (50, M — H₂CO₂), 141 (100, 169 — CO), 139 (50), 111 (30), 96 (30).

Tetracarbonyl[3,4-dihydro-4-methoxy-2,3-bis(methylimino)-4-phenyl-1(2H)-naphthalinon-N,N' chrom(0) (10) durch Luftoxidation von 9: Eine Lösung von 9¹⁾ wird auf eine Kieselg尔platte aufgetragen. Nach ca. 15 min Lufteinwirkung chromatographiert man mit Petrolether/Ether (4:1). Außer 9 beobachtet man jetzt einen türkisblauen Komplex 10, der rascher wandert als die violette Ausgangsverbindung 9. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.11 (1H, ddd, J = 8.0; 1.5; 1.5 Hz), 7.48 (1H, ddd, J = 8.0; 7.0; 1.5), 7.42 (1H, ddd, J = 8.0; 7.9; 1.5), 7.36 (1H, ddd, J = 8.0; 1.5; 1.5), 7.25 – 7.12 (5H, m), 4.91 und 4.00 (jeweils 3H, s, NCH₃), 3.00 (3H, s, OCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 226.8 (1 scharfes Signal für alle endständigen Carbonylgruppen), 174.9 (C=O), 167.7 und 158.4 (C=N); 143.4, 142.0 und 132.1 (quartäre C-Atome der Aromaten), 134.6 (CH), 128.9 (3 CH); 128.2, 127.8, 127.5, 124.7 (2 CH), 80.9 (C-4), 55.4 und 50.3 (NCH₃), 52.2 (OCH₃). – IR (Hexan): νC≡O 2020 cm⁻¹ (80%), 1957 (100), 1953 (80), 1897 (80); νC=O 1645 (m). – MS (FD): m/z = 471 (M⁺ + 1) und 470 (M⁺).



¹⁾ 10. Mitteil.: R. Aumann und H. Heinen, Chem. Ber. **118**, 952 (1985).

²⁾ R. Aumann und H. Heinen, unveröffentlicht.

³⁾ Mit W-Komplexen gelingt eine Fünfringaneillierung auch bei Verwendung von Cyclohexylisocyanid, wenngleich in schlechten Ausbeuten. R. Aumann und E. Kuckert, unveröffentlicht.

⁴⁾ R. Aumann und E. O. Fischer, Chem. Ber. **101**, 954 (1968).

⁵⁾ B. J. Wakefield, The Chemistry of Organolithium Compounds, Pergamon Press, Oxford 1974.