

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 23¹⁾Bicyclische 3-Imidazoline aus primären Isocyaniden und Alkenylcarben-Komplexen durch metallinduzierte anomale Insertion einer C=N- in eine α -CH-Bindung des IsocyanidsRudolf Aumann^{*a}, Heinrich Heinen^a und Carl Krüger^bOrganisch-Chemisches Institut der Universität Münster^a,

Orléans-Ring 23, D-4400 Münster,

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,

Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 26. Februar 1987

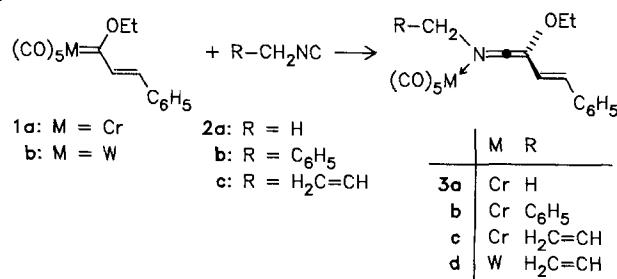
Alkenylcarben-Komplexe **1** bilden mit Methyl- bzw. einem primären Isocyanid **2** 1:1-Addukte **3**, die einen C-Alkenylketenimin-Ligand enthalten. An diesen läßt sich ein zweites Molekül **2** addieren unter [4 + 1]-Cycloaddition zu Bis(imino)cyclopenten-**6** bzw. unter weiterem Ringschluß zu 3-Imidazolin-Komplexen **4/5** durch metallinduzierte Insertion von **2** in eine α -CH₂N-Bindung von **3**. Die Komplexe **4**–**6** wurden spektroskopisch, der 3-Imidazolin-Komplex **4a** zusätzlich durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Neben einer Addition von **2c** an **3c** wird eine Isomerisierung von **3c** zum α -Alkoxycyanid-Komplex **9a** unter N/C-Wanderung des N-allylrests beobachtet. Sterische Faktoren beeinflussen entscheidend das Zusammenspiel sämtlicher Konkurrenzreaktionen.

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 23¹⁾. – Bicyclic 3-Imidazolines from Primary Isocyanides and Alkenylcarbene Complexes by a Metal-Induced Anomalous Insertion of a C=N- into an α -CH Bond of the Isocyanide

Alkenylcarbene komplexe **1** reagieren glatt mit einem Äquivalent von Methyl- und primären Isocyaniden **2** zu 1:1-Addukten **3**, die einen C-Alkenylketenimin-Liganden enthalten. An diesen kann ein zweites Molekül **2** in einer [4 + 1]-Cycloaddition zu Bis(imino)cyclopenten-**6** oder – in einer Konkurrenzreaktion – durch Induktion einer weiteren Spontanen Ringe schluß zu 3-Imidazolin-Komplexen **4/5** durch Insertion von **2** in eine α -CH₂N-Bindung von **3** eingebettet werden. Komplexe **4**–**6** wurden spektroskopisch, der 3-Imidazolin-Komplex **4a** durch eine X-ray Analyse charakterisiert. Neben einer Addition von **2c** an **3c** wird eine Isomerisierung von **3c** zum α -Alkoxycyanid-Komplex **9a** beobachtet, wobei eine N/C-Wanderung des N-allylrests eintritt. Sterische Faktoren beeinflussen entscheidend das Zusammenspiel sämtlicher Konkurrenzreaktionen.

Alkenylcarben-Komplexe **1** sind leicht zugänglich durch basenkatalysierte Kondensation (CH-acider) Methylcarben-Komplexe mit reaktiven Aldehyden²⁾. Sie können in vielfältiger Weise als C₃-Bausteine für organische Synthesen eingesetzt werden. Ihre Funktionalisierung ist sowohl an der M=C^{3a)} als auch der C=C-Bindung^{3b)} möglich. Wir beschreiben hier einige Reaktionen, in die beide funktionelle Gruppen einbezogen werden.

Alkenylcarben-Komplexe **1** bilden mit Isocyaniden in inertem Lösungsmittel bei 0°C die C-Alkenylketenimin-(1-Aza-1,2,4-pentatrien)-Komplexe **3**^{3a)}. Bei dieser (in der Regel glatt verlaufenden) Reaktion wird ein Isocyanid **2** in die M=C-Bindung eingeschoben und dabei eine C=C-Bindung⁴⁾ zwischen dem Carben- und dem Isocyanidkohlenstoff gebildet.



Ketenimin-Komplexe von Cr, Mo und W lassen sich (häufig *in situ*) mit unterschiedlichsten Reaktionspartnern zu N-Heterocyclen umsetzen⁴⁾. Dabei ergeben sich Verknüpfungsmuster, die charakteristisch von denen metallfreier Ketenimin-Komplexe abweichen.

Die Reaktivität von **3** wird auffallend stark vom Raumbedarf des N-Substituenten bestimmt. Somit werden bereits durch Wahl eines *tertiären*, *sekundären* oder *primären* Isocyanids als Reaktionspartner von **1** eindeutig die Weichen für die Reaktivität der daraus resultierenden Ketenimin-Komplexe gestellt.

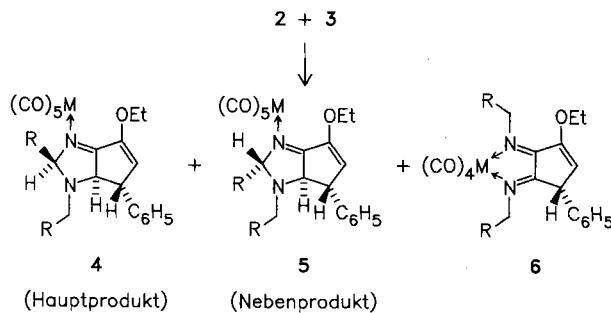
Für Ketenimin-Komplexe aus *tertiären* Isocyaniden ist typisch, daß als Folge offensichtlich beträchtlicher sterischer Wechselwirkung des *tertiären* Alkyl- mit dem (CO)₅M-Rest die Keteniminliganden durch aprotische Nucleophile besonders leicht vom Metall verdrängt werden. Diese Tendenz ist bei Ketenimin-Komplexen aus *sekundären* Isocyaniden bereits deutlich abgeschwächt. Hier führt die Destabilisierung durch sterische Faktoren zu einer ausgeprägten Wanderungstendenz des (CO)₅M-Rests von N-1 nach C-2 unter Cyclisierung des Ketenimin- zu einem Pyrrolylid-Ligand^{3a)}.

Im Gegensatz dazu tritt bei Ketenimin-Komplexen **3b**–**d** aus *primären* Allyl- oder Benzylisocyaniden eine Umlage-

rung zu 9 in den Vordergrund, so daß nicht der Metallrest von N-1 nach C-2, sondern der Allyl- bzw. Benzylrest von N-1 nach C-3 rascher wandert und dabei eine $M \leftarrow N \equiv C$ -Bindung entsteht.

Die Komplexe **3a–c** sind in der Kälte haltbar. Sie addieren jedoch leicht ein zweites Äquivalent Isocyanid **2** am Keteniminligand im Sinne einer [4 + 1]-Cycloaddition an C-2 und C-5. Abhängig davon, ob **2** dabei auf der Metall- oder der vom Metall abgewandten Seite angreift, erhält man unterschiedliche Produkte: Wird **2** an der Metallseite addiert, so bilden sich nach Abspaltung von CO die Bis(imino)cyclopenten-Chelatkomplexe **6^{3a}**. Als Pendant dieser Reaktion kann die von uns kürzlich gefundene Darstellung von Bis(imino)indan-Komplexen⁵ durch Addition von zwei Äquivalenten Methylisocyanid an Phenylcarben-Komplexe angesehen werden.

6a entsteht nur dann in größerer Menge, wenn Methyl-isocyanid (**2a**) mit **1a** umgesetzt wird (**5a:6a** = 1:2). **6a** wurde kristallin isoliert und vollständig charakterisiert. **6b** und **6c** hingegen werden nur spurenweise gebildet bei der Umsetzung von **2b** bzw. **2c** mit **1a** und sind daher lediglich anhand von DC-Tests aufgrund ihrer charakteristisch tiefblauen Farbe diagnostiziert worden.



4, 5, 6a: M = Cr, R = H
 b: M = Cr, R = C_6H_5
 c: M = Cr, R = $H_2C=CH$
 d: M = W, R = $H_2C=CH$

Bei der Umsetzung von **1a** mit primären Isocyaniden **2b, c** liegt der Anteil an (gelben) 3-Imidazolin-Komplexen **4** und **5** im Produktgemisch höher als bei Einsatz von **2a**. Allerdings entstehen in diesem Fall Diastereomerengemische. Lediglich für $R = H$ wird ein stereochemisch einheitliches Produkt **4a** erhalten, dessen Struktur zunächst anhand spektroskopischer Daten bestimmt^{3a)} und nunmehr durch eine Kristallstrukturanalyse (C. K.) bestätigt wurde. Charakteristisch für **4/5** ist eine große 5J („Homoazallyl“)-Kopplung von 5.5 bzw. 2.7 Hz zwischen CH (Brückenkopf) und N-CHR-N. Da $^5J(trans) > ^5J(cis)$ ⁶⁾, lässt sich die relative Konfiguration dieser Zentren eindeutig zuordnen. Die CH-Gruppen am Brückenkopf-C-Atom und dem benachbarten sp^3 -Zentrum des carbocyclischen Fünfrings stehen sowohl in **4** als auch **5** pseudoaxial und damit *trans*. **4** und **5** unterscheiden sich lediglich durch die Konfigurationen der =N-CHR-N-Gruppen. Bevorzugt sind Komplexe mit pseudoäquatorialer Anordnung auch von R (**4b:5b** = 5:1, Gesamtausbeute 46%; **4c:5c** > 10:1, Gesamtausbeute 10%, da **3c** rasch zu **10a** isomerisiert, s. u.).

Die Kristallstrukturanalyse von **4a**, deren Ergebnisse in Tabellen 1–3 zusammengefaßt sind, ergab die in Abb. 1 wiedergegebene Molekülstruktur mit einer an das planare Atom N1 fixierten oktaedrischen $(CO)_5Cr$ -Einheit. In dieser ist der Abstand Cr–C3 als Folge des *trans*-Effektes charakteristisch kürzer als die übrigen Cr–C-Bindungen. Einer nahezu planaren Dien-Gruppe N1–C8–C9–C10 steht die abgefaltete Anordnung der Atome C6–N2–C7–C11 gegenüber, wobei die Methylgruppe C12 an N2 sich in äquatorialer Position befindet und die CH-Bindungen an C7 und C11 in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der 1H -NMR-Analyse *trans* zueinander stehen. Der Torsionswinkel H7–C7–C11–H11 beträgt 142° , der entsprechende Winkel H7–C7–C11–Ph1 jedoch lediglich 19.9° . Obwohl das Sauerstoffatom O6 der Ethoxygruppe an C9 in Richtung auf eine Koordinationslücke am Chrom ausgerichtet ist, läßt sich aus dem intramolekularen Abstand Cr–O6 (3.66 \AA) keine unmittelbar bindende Wechselwirkung ableiten. Da anderweitige intermolekulare Kontakte nicht festzustellen sind, wird jedoch die sterische Anordnung des Liganden am $(CO)_5Cr$ -Rest von dieser Wechselwirkung bestimmt.

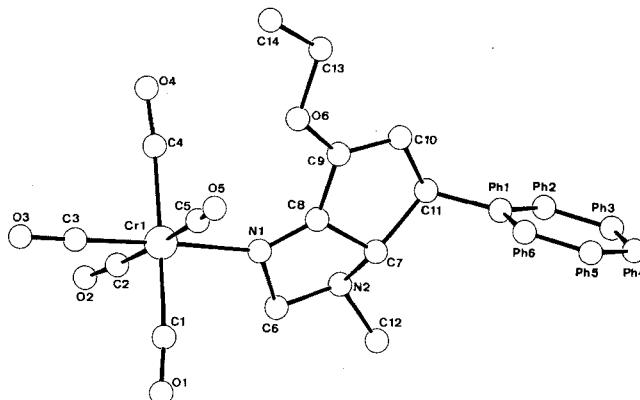


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a**

Tab. 1. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **4a***)

Formel $C_{20}H_{18}CrN_2O_6$, Molmasse 434.4, Kristallgröße (mm)
 $0.05 \times 0.22 \times 0.14$

a (Å) 8.993(2), b 10.183(2), c 12.165(2), α (°) 74.37(1), β 87.77(1), γ 88.85(1)

$$V(\text{\AA}^3) 1071.9, d_{\text{ber}}(\text{gcm}^{-3}) 1.35, \mu(\text{cm}^{-1}) 5.54, Z 2$$

Raumgruppe $P\bar{1}$, λ (Å) 0.71069

Nonius CAD 4 Diffraktometer, Meßmethode $\Omega/2\Theta$, gemessene Reflexe 4839 ($\pm h \pm k + l$), keine Absorptionskorrektur, beobachtete Reflexe 2220, verfeinerte Parameter 262, R 0.048, R_w 0.044, max. Restelektronendichte e A^{-3} 0.32

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52334, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

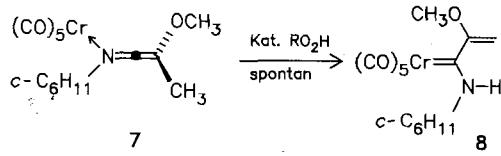
Die Bildung der 3-Imidazolin-Komplexe **4** und **5** erfordert die Übertragung eines α -Wasserstoffs der N—CH-Gruppe von **3** auf das Kohlenstoffatom des zweiten (neu eingebauten) Isocyanids. Als Zwischenstufe ist ein 2-Azaallylchromhydrid denkbar, das aus dem (primären) [4 + 1]-Cycloadukt von **2** auf der vom Metall abgewandten Seite (s. o.)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel von **4a**

Bindungsabstände in (Å)			Bindungswinkel in (°)						
Crl	-	N1	2.126(3)	C5	-	Crl	-	C4	88.6(2)
Crl	-	C1	1.904(6)	C5	-	Crl	-	C3	88.4(2)
Crl	-	C2	1.899(5)	C5	-	Crl	-	C2	175.5(2)
Crl	-	C3	1.824(5)	C5	-	Crl	-	C1	87.5(2)
Crl	-	C4	1.898(5)	C5	-	Crl	-	N1	92.7(2)
Crl	-	C5	1.907(5)	C4	-	Crl	-	C3	89.1(2)
O1	-	C1	1.151(7)	C4	-	Crl	-	C2	91.8(2)
O2	-	C2	1.147(6)	C4	-	Crl	-	C1	174.7(2)
O3	-	C3	1.168(6)	C4	-	Crl	-	N1	93.1(2)
O4	-	C4	1.147(6)	C3	-	Crl	-	C2	87.1(2)
O5	-	C5	1.142(6)	C3	-	Crl	-	C1	87.2(2)
O6	-	C9	1.348(5)	C3	-	Crl	-	N1	177.6(2)
O6	-	C13	1.455(6)	C2	-	Crl	-	C1	91.8(2)
N1	-	C6	1.495(5)	C2	-	Crl	-	N1	91.8(2)
N1	-	C8	1.291(5)	C1	-	Crl	-	N1	90.7(2)
N2	-	C6	1.473(6)	C13	-	O6	-	C9	116.4(3)
N2	-	C7	1.458(5)	C8	-	N1	-	C6	104.8(3)
N2	-	C12	1.466(6)	C8	-	N1	-	Crl	133.6(3)
C7	-	C8	1.489(6)	C6	-	N1	-	Crl	121.2(3)
C7	-	C11	1.553(6)	C12	-	N2	-	C7	115.9(4)
C8	-	C9	1.444(6)	C12	-	N2	-	C6	113.2(4)
C9	-	C10	1.349(6)	C7	-	N2	-	C6	101.8(3)
C10	-	C11	1.519(6)	O1	-	C1	-	Crl	173.3(5)
C11	-	Ph1	1.517(6)	O2	-	C2	-	Crl	173.6(4)
C13	-	C14	1.475(8)	O3	-	C3	-	Crl	178.6(4)
				O4	-	C4	-	Crl	174.8(4)
				O5	-	C5	-	Crl	174.7(4)
				N2	-	C6	-	N1	104.4(3)
				C11	-	C7	-	C8	104.1(3)
				C11	-	C7	-	N2	121.5(3)
				C8	-	C7	-	N2	99.7(3)
				C9	-	C8	-	C7	109.2(4)
				C9	-	C8	-	N1	136.3(4)
				C7	-	C8	-	N1	113.7(3)
				C10	-	C9	-	C8	108.2(4)
				C10	-	C9	-	O6	130.0(4)
				C8	-	C9	-	O6	121.6(4)
				C11	-	C10	-	C9	113.2(4)
				Ph1	-	C11	-	C10	114.6(4)
				Ph1	-	C11	-	C7	113.6(3)
				C10	-	C11	-	C7	101.4(3)
				C14	-	C13	-	O6	108.0(4)

von **3** entsteht^{3a)}. Der Ringschluß würde entsprechend durch einen Angriff des zweiten Stickstoffatoms am Azaallylrest induziert.

In diesem Zusammenhang sei auf eine von uns früher⁷⁾ gefundene (durch Peroxid induzierte) Isomerisierung des Keteniminkomplexes **7** zum Aminocarben-Komplex **8** verwiesen. Diese Reaktion verläuft ebenfalls unter H-Übertragung, die jedoch nicht von der N-CH₂, sondern der C-CH₂-Gruppe ausgeht, und bei der Stickstoff als Zielatom fungiert.



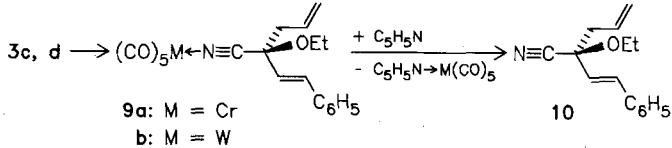
Nebenreaktionen bei der Bildung von **4/5** und **6** aus **2** und **3**

In Konkurrenz zur Addition von **2** an **3** unter Bildung von 3-Imidazolin-Komplexen **4/5** beobachtet man mehr oder weniger ausgeprägt eine thermische Isomerisierung von **3** unter N/C-[3,3]-Umlagerung zu Ethoxycyanid-Komplexen **9**. Diese Isomerisierung erfolgt besonders leicht beim *N*-Allyl- **3c**, weniger leicht beim *N*-Benzylketenimin-Komplex **3b**⁸⁾. Sie läßt sich bei letzterem durch rasche Zugabe von **2b**

Tab. 3. Atomkoordinaten von **4a**. $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$

ATOM	X	Y	Z	U _{eq}
Cr1	0.1379(1)	0.2226(1)	0.1850(1)	0.051
O1	-0.1287(5)	0.1335(5)	0.0771(4)	0.148
O2	0.1279(5)	-0.0297(4)	0.3871(3)	0.093
O3	0.3176(4)	0.0439(3)	0.0694(3)	0.095
O4	0.4321(4)	0.3094(4)	0.2563(3)	0.095
O5	0.1724(4)	0.4465(3)	-0.0375(3)	0.073
O6	0.2216(3)	0.5794(3)	0.1613(3)	0.064
N1	0.0037(4)	0.3436(3)	0.2690(3)	0.045
N2	-0.1648(4)	0.3847(4)	0.4083(3)	0.056
C1	-0.0340(7)	0.1683(5)	0.1231(4)	0.080
C2	0.1267(5)	0.0694(5)	0.3147(4)	0.064
C3	0.2463(6)	0.1141(4)	0.1134(4)	0.062
C4	0.3178(6)	0.2791(4)	0.2333(4)	0.056
C5	0.1567(5)	0.3673(4)	0.0484(4)	0.053
C6	-0.1292(5)	0.2860(4)	0.3417(3)	0.058
C7	-0.1325(4)	0.5140(4)	0.3248(3)	0.048
C8	-0.0002(4)	0.4717(4)	0.2644(3)	0.043
C9	0.1015(5)	0.5838(4)	0.2301(4)	0.050
C10	0.0585(5)	0.6786(4)	0.2843(4)	0.063
C11	-0.0788(5)	0.6389(4)	0.3616(3)	0.055
C12	-0.3159(6)	0.3714(5)	0.4591(4)	0.080
C13	0.3286(6)	0.6876(5)	0.1479(5)	0.081
C14	0.4484(7)	0.6665(6)	0.0678(6)	0.118
PH1	-0.1958(5)	0.7513(4)	0.3510(4)	0.056
PH2	-0.2508(6)	0.7851(5)	0.4459(4)	0.086
PH3	-0.3615(7)	0.8856(7)	0.4364(5)	0.111
PH4	-0.4147(6)	0.9500(5)	0.3321(6)	0.090
PH5	-0.3587(6)	0.9188(5)	0.2368(4)	0.080
PH6	-0.2493(6)	0.8206(5)	0.2464(4)	0.079
H6A	-0.2220	0.2778	0.2881	0.050
H6B	-0.1203	0.1895	0.4048	0.050
H7	-0.2289	0.5364	0.2700	0.050
H10	0.0980	0.7703	0.2691	0.050
H11	-0.0457	0.6048	0.4478	0.050
H12A	-0.3976	0.3838	0.3936	0.050
H12B	-0.3289	0.2675	0.5169	0.050
H12C	-0.3385	0.4433	0.5078	0.050
H13A	0.2758	0.7689	0.1166	0.050
H13B	0.3820	0.6847	0.2266	0.050
H14A	0.5038	0.5642	0.1080	0.050
H14B	0.4085	0.6631	-0.0111	0.050
H14C	0.5337	0.7412	0.0588	0.050
PHPH2	-0.2201	0.7364	0.5358	0.050
PHPH3	-0.4172	0.8915	0.5106	0.050
PHPH4	-0.4829	1.0241	0.3216	0.050
PHPH5	-0.3812	0.9769	0.1504	0.050
PHPH6	-0.2308	0.7793	0.1761	0.050

zu **1a** bei tieferer Temperatur weitgehend vermeiden. Erwartungsgemäß wird beim Methylderivat **3a** eine entsprechende Umlagerung nicht beobachtet.



Präparativ interessant ist die Beobachtung, daß sich aus **9** mit Pyridin der Ligand **10** praktisch quantitativ freisetzen läßt.

Keteniminkomplexe **3** bilden sich glatt sowohl aus Chrom- als auch aus Wolframcarbenkomplexen. Ihre Reaktivität wird jedoch deutlich vom Metall beeinflußt. Bei den Keteniminkomplexen des Wolframs tritt die Isomerisierung von **3d** zu **9b** bzw. zu Pyrrolyliden-Komplexen^{3a)} in den Vordergrund.

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

Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. -- ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Off-Resonance-, Breitband- oder INEPT-Messungen). -- IR-Spektren: Perkin-Elmer 298 bzw. 457. -- Massenspek-

tren: Finnigan MAT 312. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. — Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 100. — Dünnenschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. — Petroletherfraktion: 40–60 °C.

Pentacarbonyl(4-ethoxy-1,2,6,6a-tetrahydro-1-methyl-6-phenylcyclopenta[d]imidazol-N³)chrom(0) (4a): Darstellung und spektroskopische Daten von **4a** und **6a** siehe Lit.^{3a)}. **4a:** ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.09 (3H, m, H^{m,p} C₆H₅), 6.66 (2H, „d“, H^o C₆H₅), 4.99 (1H, d, ³J = 2.2 Hz, CH=COEt), 4.56 und 3.81 [je 1H, AX-System, ²J = –10.5 Hz und Aufspaltung jeder Linie in ein d, ⁵J = 5.5 (*trans*) bzw. 2.7 (*cis*⁶, NCH₂N], 3.33 (2H, q, OCH₂), 3.27 (1H, dd, ³J = 2.9 und 2.2 Hz, CH–Ph), 2.69 (1H, ddd, ⁵J = 5.5 und 2.7 Hz, ³J = 2.9, CH Brückenkopf), 1.20 (3H, t, C–CH₃).

Pentacarbonyl(1-benzyl-4-ethoxy-1,2,6,6a-tetrahydro-2,6-diphenylcyclopenta[d]imidazol-N³)chrom(0) (4b/5b): Zu 352 mg (1.00 mmol) **1a**²⁾ in 2 ml Petrolether gibt man bei –20 °C tropfenweise eine Lösung von 236 mg (2.00 mmol) Benzylisocyanid (**2b**) in 3 ml Petrolether. Nach 1 h wird das Lösungsmittel entfernt (15 Torr, 25 °C), der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm, Petrolether/Dichlormethan 4:1). Nach einem geringen Vorlauf aus zwei blaßgelben Fraktionen wird die gelbe Hauptfraktion ($R_f = 0.2$) eluiert, und daraus durch Kristallisation aus Petrolether ein 3:1-Diastereomengemisch aus **4b**:**5b** [270 mg (46%), Schmp. 138 °C (aus Petrolether, –78 °C)] gewonnen, das ohne vorherige Trennung analysiert wurde. Eine blaue Zone ($R_f = 0.1$) enthält vermutlich **6b** (keine spektroskopische Charakterisierung, da zu wenig Substanz).

4b/5b: IR (Hexan): vC≡O 2061 cm^{–1} (20%), 1982 (20), 1936 (100), 1912 (60); IR (KBr): vC=C 1650, 1600, 1585. — MS (70 eV): m/z (%) = 586 (M⁺, 0.1), 474 (2, M – 4CO), 446 (10, M – 5CO), 394 (16, 446 – Cr), 317 (38, Ligand – C₆H₅), 91 (100, C₇H₇).

4b (Hauptprodukt): ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.07, 7.00, 6.90, 6.80 und 6.70 (je m, 5:4:2:2:2, 3 C₆H₅); 5.89 [1H, d, ⁵J(*cis*)⁶] = 4.0 Hz, N–CHPh–N], 5.28 (1H, d, ³J = 2.9, CH=COEt), 3.91 [1H, dd, ⁵J(*cis*) = 4.0 Hz, ³J = 3.5, CH Brückenkopf], 3.65 (2H, q, OCH₂), 3.44 (1H, dd, ³J = 3.5 und 2.9 Hz, CH–Ph), 3.09 und 2.98 (je 1H, AB-System, ²J = –14.5 Hz, CH₂Ph), 1.36 (3H, t, C–CH₃). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 221.29 und 214.27 (je s, 1:4, *trans*- und *cis*-CO Cr(CO)₅), 185.72 (s, C=N), 150.01 (s, =C–OEt), 141.24, 137.96 und 132.50 (je s, 1:1:1, je Cⁱ C₆H₅); 128.74, 128.60, 128.47, 128.35, 128.17, 127.99, 127.94 und 127.18 (je d, 2:2:1:2:2:2:3, C^{m,p} C₆H₅); 125.11 (d, CH=C–OEt), 105.06 (d, N–CHPh–N), 80.66 (d, CH Brückenkopf), 66.26 (t, OCH₂), 52.79 (t, CH₂Ph), 50.23 (d, CH–Ph), 14.07 (q, CH₃).

5b (Nebenprodukt): ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.50, 7.30, 7.1–6.9, 6.80 und 6.55 (je m, 2:2:6:1:4, 3 C₆H₅); 5.10 [1H, d, ⁵J(*trans*)⁶] = 6.0 Hz, N–CHPh–N], 5.24 (1H, d, ³J = 2.9, CH=COEt), 3.56 [1H, dd, ⁵J(*trans*) = 6.0 Hz, ³J = 3.0, CH Brückenkopf], 3.53 (2H, q, OCH₂), 3.31 (1H, dd, ³J = 3.0 und 2.9 Hz, CH–Ph), 3.44 und 2.87 (je 1H, AB-System, ²J = –14.5 Hz, CH₂Ph), 1.26 (3H, t, C–CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 221.62 und 214.07 [je s, 1:4, *trans*- und *cis*-CO Cr(CO)₅], 184.71 (s, C=N), 150.01 (s, =C–OEt), 140.93, 138.17 und 135.93 (je s, 1:1:1, je Cⁱ C₆H₅), 130.20–126.71 (je d, C^{m,p} C₆H₅), 125.11 (d, CH=C–OEt), 103.50 (d, N–CHPh–N), 81.17 (d, CH Brückenkopf), 66.17 (t, OCH₂), 53.27 (t, CH₂Ph), 49.65 (d, CH–Ph), 13.90 (q, CH₃).

C₃₂H₂₆CrN₂O₆ (586.6) Ber. C 65.56 H 4.47 N 4.78
Gef. C 65.76 H 4.48 N 4.87

Pentacarbonyl(1-allyl-2-ethenyl-4-ethoxy-1,2,6,6a-tetrahydro-6-phenylcyclopenta[d]imidazol-N³)chrom(0) (4c) und Pentacarbo-

nyl{2-ethoxy-2-[(E)-2-phenylethenyl]-4-pentenitril-N}chrom(0) (9a): Zu 352 mg (1.00 mmol) **1a**²⁾ in 2 ml Petrolether gibt man bei –20 °C tropfenweise eine Lösung von 134 mg (2.00 mmol) Allylisocyanid (**2c**) in 3 ml Petrolether. Nach 1 h wird eingedampft (15 Torr, 25 °C), in wenig Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm, Petrolether/Dichlormethan 4:1). Man eluiert einen geringen Vorlauf mit ca. 30 mg H₂C=CHCH₂NCr(CO)₅ (identifiziert durch DC-Vergleich mit authentischem Material) und dann eine gelbe Hauptfraktion ($R_f = 0.4$) mit 120 mg (30%) **9a** (gelbes Öl), anschließend eine fast farblose Zone ($R_f = 0.3$) mit 40 mg (18%) **10** (s. u.), danach ($R_f = 0.1$) eine gelbe Zone mit 50 mg (10%) **4c** (Schmp. 110 °C, aus Ether/Petrolether 1:8 bei –78 °C) und eine geringe Menge eines blauen Komplexes (**6c**?), der jedoch nicht weiter charakterisiert wurde.

4c: ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.07 (3H, m, H^{m,p} C₆H₅), 6.90 (2H, „d“, H^o C₆H₅), 5.49 und 4.62 (je m, 1:2, CH₂CH=CH₂), 5.32–5.18 (4H, m, N–CH(CH=CH₂)–N), 5.10 (1H, d, ³J = 2.5 Hz, CH=COEt), 3.52 [1H, dd, ⁵J(*cis*)⁶] = 3.0, ³J = 2.8 Hz, CH Brückenkopf], 3.46 (2H, q, OCH₂), 3.31 (1H, dd, ³J = 2.8 und 2.5 Hz, CH–Ph), 2.78 und 2.72 (je 1H, d eines AB-Systems, ²J = –14.3, ³J = 6.6 Hz, CH₂ Allyl), 1.25 (3H, t, C–CH₃).

C₂₄H₂₂CrN₂O₆ (486.5) Ber. C 59.26 H 4.56 N 5.76
Gef. C 59.39 H 4.66 N 5.73

9a: ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.45 (5H, m, C₆H₅), 6.83 und 6.60 (je 1H, AX-System, ³J = 16.1 Hz, CH=CHPh), 5.73 und 5.34 (je m, 1:2, CH₂CH=CH₂), 3.60 (2H, AB-System, OCH₂), 2.81 und 2.62 (je 1H, dt eines AX-Systems, ²J = –13.9, ³J = 7.3 und ⁴J = 0.9 Hz, CH₂ Allyl), 0.95 (3H, t, C–CH₃). — IR (Hexan): vC≡O 2071 cm^{–1} (10), 1989 (40), 1947 (100), 1929 (100). — IR (KBr): vCrN≡C 2255 cm^{–1}. — MS (70 eV): m/z (%) = 419 (M⁺, 0.3), 335 (0.1, M – 3CO), 307 (4, 335 – CO), 279 (10, 307 – CO), 227 (0.5, 279 – CO), 201 (22, 227 – CN), 186 (68, 227 – C₃H₅), 158 (56, 186 – C₂H₄), 131 (94, 158 – HCN), 152 (100).

C₂₀H₁₇CrNO₆ (419.4) Ber. C 57.28 H 4.09 N 3.34
Gef. C 56.56 H 4.14 N 3.64

[Der C-Wert ist etwas zu klein, da der Komplex laut ¹H-NMR-Spektrum geringfügig durch (CH₂=CH–CH₂NCr(CO)₅ verunreinigt war].

Pentacarbonyl{2-ethoxy-2-[(E)-2-phenylethenyl]-4-pentenitril-N}wolfram(0) (9b): Zu 484 mg (1.00 mmol) **1b** (hergestellt analog zu **1a**²⁾) in 2 ml Petrolether gibt man bei –20 °C tropfenweise eine Lösung von 134 mg (2.00 mmol) Allylisocyanid (**2c**) in 3 ml Petrolether. Nach 1 h wird eingedampft (15 Torr, 25 °C), in wenig Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm, Petrolether/Dichlormethan 4:1). Man eluiert eine gelbe Hauptfraktion, R_f (Petrolether/Dichlormethan 4:1) = 0.4 mit nur ca. 150 mg (27%) **9b** (blaßgelbes Öl, das sich an Luft langsam rot färbt). Die daran anschließende gelbe Zone ($R_f = 0.2$, Petrolether/Dichlormethan 1:1) enthält laut ¹H-NMR-Spektrum einen durch Cyclisierung von **3f** entstandenen Dihydro-2H-pyrrol-2-yliden-Komplex^{3a)}. Im Gegensatz zur entsprechenden Umsetzung des Chromkomplexes **1a** ergeben sich keine Hinweise auf die Bildung von 3-Imidazolin-Komplexen **4/5**.

9b: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.06 (5H, m, C₆H₅), 6.67 und 5.60 (je 1H, AX-System, ³J = 16.1 Hz, CH=CH–Ph), 5.58 und 5.09 (je m, 1:2, CH₂CH=CH₂), 3.24 (2H, AB-System, OCH₂), 2.41 und 2.21 (je 1H, dt eines AX-Systems, ²J = –13.9, ³J = 7.3 und ⁴J = 0.9 Hz, CH₂ Allyl), 0.99 (3H, t, C–CH₃).

2-Ethoxy-2-[(E)-2-phenylethenyl]-4-pentenitril (10): Eine Lösung von 419 mg (1.00 mmol) **9a** oder 551 mg (1.00 mmol) **9b** in 3 ml Hexan wird in einem zugeschraubten Glasgefäß mit 79 mg

(1.00 mmol) Pyridin 1 h auf 45°C erwärmt und anschließend auf –5°C gekühlt. Es scheiden sich gelbe Kristalle der durch Ligandenverdrängung entstandenen Pyridin-M(CO)₅-Komplexe ab. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man **10** als farbloses Öl. Bei der Umsetzung von **9a** bzw. **9b** in C₆D₆ mit [D₅]Pyridin lässt sich anhand von ¹H-NMR-Messungen zeigen, daß die Reaktion völlig einheitlich verläuft. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.50 (5H, m, C₆H₅), 6.93 und 5.98 (je 1H, AX-System, ²J = –16.1 Hz, CH=CH–Ph), 5.83 und 5.26 (je m, 1:2, CH₂CH=CH₂), 3.62 (2H, AB-System, OCH₂), 2.72 und 2.65 (je 1H, dt eines AX-Systems, ³J = 13.9, ³J = 7.3 und ⁴J = 0.9 Hz, CH₂ Allyl), 1.23 (3H, t, C–CH₃). – IR (Film): νC≡N wurde nicht beobachtet. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 227 (M[⊕], 0.3), 200 (4, M – HCN), 186 (100, M – C₃H₅), 182 (10, M – OEt), 158 (88, 186 – C₂H₄), 131 (100, 158 – HCN), 115 (30), 103 (82), 91 (38), 77 (70).

C₁₅H₁₇NO (227.3) Ber. C 79.26 H 7.54 N 6.16
Gef. C 80.28 H 7.94 N 6.35

CAS-Registry-Nummern

1a: 104267-43-8 / **1b:** 108032-86-6 / **2a:** 593-75-9 / **2b:** 10340-91-7 / **2c:** 2835-21-4 / **3a:** 107940-61-4 / **3b:** 107959-91-1 / **3c:**

107940-62-5 / **3d:** 107940-63-6 / **4a:** 107940-64-7 / **4b:** 107940-65-8 / **4c:** 107940-67-0 / **5b:** 108031-83-0 / **9a:** 107940-66-9 / **9b:** 107940-68-1 / **10:** 107940-60-3

- ¹⁾ 22. Mitteilung: R. Aumann, J. Uphoff, *Angew. Chem.* **99** (1987) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 357.
- ²⁾ 21. Mitteilung dieser Reihe: R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 537; W. D. Wulff, S. R. Gilbertson, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 503.
- ³⁾ ^{3a)} 17. Mitteilung dieser Reihe: R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3801; R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, Y. H. Tsay, *ibid.* **119** (1986) 3141. – ^{3b)} W. D. Wulff, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7565, und dort angegebene Literatur.
- ⁴⁾ 15. Mitteilung dieser Reihe: R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2289, und dort angegebene Literatur.
- ⁵⁾ 12. Mitteilung dieser Reihe: R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4186.
- ⁶⁾ M. Barfield, R. J. Spear, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 5322.
- ⁷⁾ R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **101** (1968) 954.
- ⁸⁾ R. Aumann, H. Heinen, Veröffentlichung in Vorbereitung.

[67/87]