

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 26<sup>1)</sup>**β-Lactame aus Eisencarben-Komplexen und Isocyaniden durch metallinduzierte [1 + 1 + 2]-Cycloaddition**

Rudolf Aumann\* und Heinrich Heinen

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

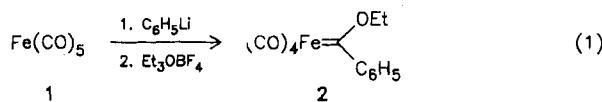
Eingegangen am 23. Februar 1987

Tetracarbonyl(α-ethoxybenzyliden)eisen (2) bildet bei 20°C mit zwei Äquivalenten Isocyanid 3 (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in einer templatgesteuerten [1 + 1 + 2]-Cycloaddition rasch und praktisch quantitativ die 3-Iminoazetidinyliden-Komplexe 5. Aus diesen lassen sich mit KMnO<sub>4</sub> in Benzol/Wasser glatt und einfach die β-Lactame 7 freisetzen. Die Reaktion verläuft über Keteniminkomplexe, die sich durch Addition von Ethanol als Aminocarbenkomplexe absangen lassen.

Auf der Suche nach neuen Synthesemethoden für Heterocyclen fanden wir einen einfachen und ergiebigen Zugang zu β-Lactamen 7. Das Verfahren ist zweistufig. Beide Stufen liefern sehr hohe Ausbeuten. In der ersten Stufe wird durch Addition von zwei Äquivalenten eines Isocyanids 3 an den Eisencarben-Komplex 2 praktisch quantitativ ein Azetidinyliden-Komplex 5 hergestellt und dieser in der zweiten Stufe durch KMnO<sub>4</sub> in Benzol/Wasser ohne Nebenprodukte zu 7 zersetzt.

Der Azetidinylidenligand von 5 entsteht in einer metallgesteuerten [1 + 1 + 2]-Cycloaddition aus dem Carben und einem Isocyanid-Kohlenstoff sowie der C=N-Gruppe des zweiten Isocyanids. Wir hatten diesen Reaktionstyp bereits früher mit Wolframcarben-Komplexen untersucht<sup>2)</sup>, ihn dabei aber nur als Nebenreaktion (bis zu 30%) und nur bei Einsatz von Alkenylisocyaniden realisieren können. Im Gegensatz dazu bilden Eisencarben-Komplexe mit Isocyaniden scheinbar generell und ausschließlich Azetidinyliden-Komplexe, unabhängig davon, ob hierfür aliphatische oder aromatische Isocyanide eingesetzt werden. Dies ist um so bemerkenswerter, als Carbenkomplexe von Cr, Mo und W mit aliphatischen und aromatischen Isocyaniden sehr unterschiedliche Kondensationsprodukte liefern<sup>3)</sup>.

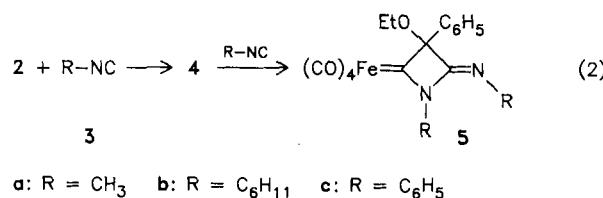
Da sich abzeichnet, daß unser Verfahren einen präparativ interessanten Zugang zu β-Lactamen mit neuen Substitutionsmustern ermöglicht, haben wir die Reaktionsbedingungen der Synthese optimiert. Eine gewisse Schwierigkeit bereitete zunächst die Darstellung<sup>4)</sup> größerer Mengen des Eisencarben-Komplexes 2.

**Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 26<sup>1). - A Facile Route to β-Lactames from Iron Carbene Complexes and Isocyanides by Metal-Induced [1 + 1 + 2] Cycloaddition</sup>**

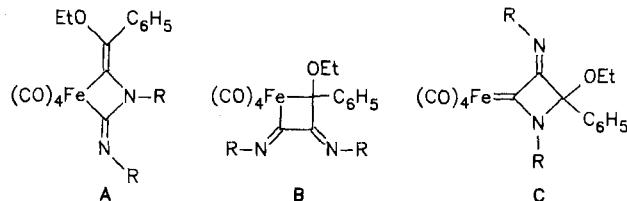
Tetracarbonyl(α-ethoxybenzyliden)iron (2) reacts rapidly and smoothly with two equivalents of isocyanides 3 (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) at 20°C to give 3-iminoazetidinylidene complexes 5 in a metal-induced [1 + 1 + 2] cycloaddition reaction. From these β-lactames 7 can be disengaged in high yields with KMnO<sub>4</sub> in benzene/water. The reaction proceeds via the intermediate formation of ketenimine complexes, which can be trapped with ethanol to give aminocarben complexes 6.

In einer neueren Arbeitsvorschrift<sup>5)</sup> wird 2 nach Gleichung (1) durch Alkylierung des Eisenbenzoylats (erste Stufe) mit Fluorsulfonsäure-ethylester in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) hergestellt. Wir fanden, daß die Alkylierung einfacher, gefahrloser und billiger mit Triethylxonium-tetrafluoroborat<sup>6)</sup> in HMPA oder — unter genau kontrollierten Bedingungen — in Dichlormethan/Wasser durchgeführt werden kann<sup>7)</sup>.

Setzt man 2 bei 20°C in Petrolether mit zwei Äquivalenten Isocyanid 3a–c um, so erhält man die entsprechenden Azetidinyliden-Komplexe 5a–c (Gleichung 2). Die Reaktion verläuft zweistufig über einen Keteniminkomplex 4 (s. u.), der jedoch als Zwischenprodukt nicht isoliert wird.



Der für 5 angegebene Strukturvorschlag stützt sich vor allem auf die gute Übereinstimmung von <sup>13</sup>C-NMR-Daten [ $\delta(\text{Fe}=\text{C})$  5a = 288.31, 5b = 286.46] mit denen eines zusätzlich kristallographisch charakterisierten<sup>8)</sup> Azetidinyl-

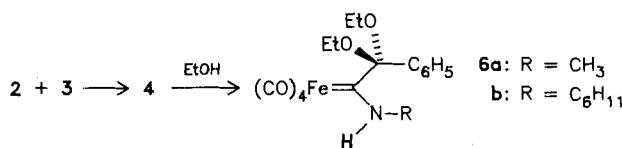


denwolfram-Komplexes [ $\delta(W=C) = 285.75$ ]<sup>2)</sup> und die Struktur der Abbauprodukte **7** (s. u.) von **5** mit KMnO<sub>4</sub>.

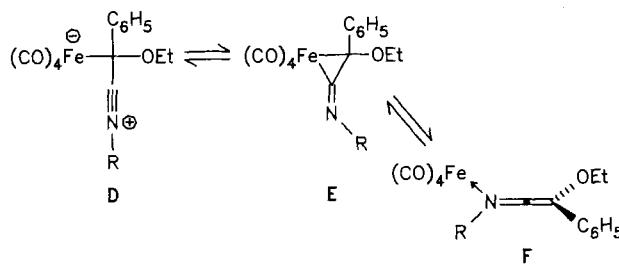
Alternative Strukturvorschläge **A–C** für **5** scheiden unseres Erachtens aus: Ferraazetidin-**A**<sup>9)</sup> und Bis(imino)ferracyclobutan-Strukturen **B** aufgrund der <sup>13</sup>C-NMR-Parameter, **C**, da der Komplex in diesem Fall wegen der Halbaminalgruppe sehr säurelabil sein sollte, was im Gegensatz zum experimentellen Befund steht.

### Keteniminkomplexe **4** als reaktive Zwischenstufen bei der Addition von **3** an **2**

Daß die Bildung von **5** aus **2** und **3** über einen Keteniminkomplex **4** verläuft, läßt sich durch Afsangreaktionen beweisen. **4** liefert z. B. mit Ethanol in hohen Ausbeuten die Aminocarben-Komplexe **6**.



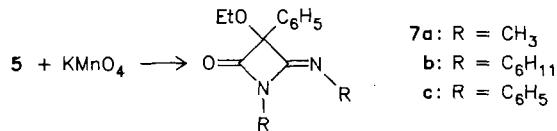
**4** reagiert mit Ethanol nach dem gleichen Muster wie die entsprechenden Keteniminkomplexe von Cr, Mo und W<sup>3)</sup>. Ob daraus Rückschlüsse auf ähnliche Koordinationsverhältnisse zulässig sind, bleibt fraglich.



An einen (CO)<sub>5</sub>Cr-Rest werden Ketenimine über das freie Elektronenpaar am Stickstoff (analog zu **F**) gebunden. Zumindest liegt diese Form in kristallinem Zustand vor<sup>10)</sup>. Es besteht aber sowohl bei den (CO)<sub>5</sub>Cr- als auch den (CO)<sub>4</sub>Fe-Komplexen **4** durchaus die Möglichkeit, daß in Lösung mehrere Spezies **D**, **E** und **F** im Gleichgewicht liegen, und für unterschiedliche Reaktionen verantwortlich sind.

### β-Lactame durch oxidative Zersetzung von **5** mit KMnO<sub>4</sub>

Die Azetidinyliden-Komplexe **5** lassen sich in einem Zweiphasensystem schonend und glatt zu Azetidinonen ( $\beta$ -Lactamen) **7** zersetzen. Als Oxidationsmittel hervorragend geeignet ist KMnO<sub>4</sub>. Hierzu wird eine Lösung von **5** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit Wasser unterschichtet und portionsweise mit KMnO<sub>4</sub> umgesetzt, bis die violette Farbe der wäßrigen Lösung bestehen bleibt. In diesem Fall zeigt ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der organischen Phase ausschließlich Signale von **7**.



**7a** wurde anhand typischer IR-Banden (vC=O 1835, vC=N 1710 cm<sup>-1</sup>) sowie eines <sup>13</sup>C-NMR-Signals für die C=O-Gruppe bei 170.79 ppm identifiziert. Als zusätzlicher Strukturbeweis kann der massenspektrometrische Zerfall von **7** zu Isocyanat- und Carbodiimid-Fragmenten gewertet werden.

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

### Experimenteller Teil

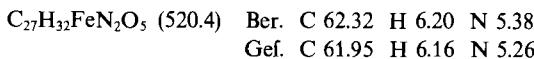
Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Off-Resonance-, Breitband- oder INEPT-Messungen). – IR-Spektren: Perkin-Elmer 298 bzw. 457. – Massenspektren: Finnigan MAT 312. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. – Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 100. – Dünnenschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. – Petroletherfraktion: 40–60°C.

**Tetracarbonyl[3-ethoxy-1-methyl-4-(methylimino)-3-phenyl-2-azetidinyliden]eisen (5a):** Zu 302 mg (1.00 mmol) **2**<sup>5,7)</sup> in 1 ml Petrolether tropft man bei 20°C unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 82 mg (2.00 mmol) **3a** in 3 ml Petrolether. Der Endpunkt der Reaktion ist durch DC-Tests (Petrolether/Dichlormethan 1:1, **5a** R<sub>f</sub> = 0.4) erkennbar. Nach 1 h wird an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm, Petrolether/Dichlormethan 1:1), gelbe Fraktion, gelbe Kristalle aus Petrolether (−78°C), Schmp. 62°C, Ausb. 360 mg (94%). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:2): δ = 7.29 (2H, „d“, H<sup>o</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.14 (3H, m, H<sup>m,p</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.61 und 3.22 (je 1H, q eines AB-Systems, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 3.25 und 2.74 (je 3H, s, NCH<sub>3</sub>), 1.20 (3H, t, CCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 288.31 (s, Fe=C), 213.51 (s, 4C), 157.44 (s, C=N), 134.83 (s, C<sup>i</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.03 (d, C<sup>o</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.90 und 125.63 (je d, je 2C, C<sup>m,p</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 100.86 [s, C(OEt)Ph], 62.30 (t, OCH<sub>2</sub>), 34.85 und 30.54 (je q, NCH<sub>3</sub>), 15.14 (q, C—CH<sub>3</sub>). – IR (Hexan): vC≡O 2053 cm<sup>-1</sup> (40%), 1991 (50), 1964 (80), 1949 (100). – IR (KBr): vC=N 1750 cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV): m/z (%) = 384 (M<sup>+</sup>, 16), 356 (10, M — CO), 315 (12, 356 — CH<sub>3</sub>NC), 300 (40, 356 — 2 CO), 287 (32, 315 — CO), 272 (60, 300 — CO), 259 (10, 287 — CO), 231 (100, 272 — CH<sub>3</sub>NC), 187 (70, 231 — C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O), 174 (80, 231 — FeH), 146 (50), 133 (64), 105 (72).

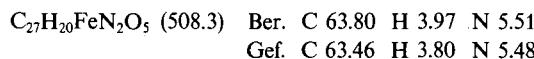
**C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>FeN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (384.2)** Ber. C 53.15 H 4.20 N 7.29  
Gef. C 53.43 H 4.37 N 7.19

**Tetracarbonyl[1-cyclohexyl-4-(cyclohexylimino)-3-ethoxy-3-phenyl-2-azetidinyliden]eisen (5b):** Zu 302 mg (1.00 mmol) **2**<sup>5,7)</sup> in 1 ml Petrolether tropft man bei 20°C unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 218 mg (2.00 mmol) **3b** in 3 ml Petrolether. Der Endpunkt der Reaktion wird durch DC-Tests (Petrolether/Dichlormethan 4:1, **5b** R<sub>f</sub> = 0.4) kontrolliert. Chromatographie an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm, Petrolether/Dichlormethan 4:1), gelbe Fraktion, gelbe Kristalle aus Petrolether (−78°C), Schmp. 134°C, Ausb. 490 mg (94%). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:2): δ = 7.54 (2H, „d“, H<sup>o</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.17 (2H, „t“, H<sup>m,p</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.06 (1H, „t“, H<sup>p</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.42 und 3.23 (je 1H, m, NCH Cyclohexyl), 3.62 und 3.22 (je 1H, q eines AB-Systems, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 2.41 und 2.06 (je 2H, m, CH<sub>2</sub> Cyclohexyl), 1.8–1.0 (16H, m, CH<sub>2</sub> Cyclohexyl), 1.24 (3H, t, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 286.46 [s, Fe=C(N)], 213.99 [4C, s, Fe(CO)<sub>4</sub>], 155.12 (s, C=N), 135.52 (s, C<sup>i</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.95 (d, C<sup>o</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.74 und 125.74 (je 2C, C<sup>m,p</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 99.79 [s, C(OEt)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 62.02 (t, OCH<sub>2</sub>), 60.56 und 57.54 (je d, NCH); 34.29, 33.42, 29.29, 28.61, 25.73, 25.38 (2C), 25.04, 24.04, 23.96 (je t, CH<sub>2</sub> Cyclohexyl), 15.19 (q, CH<sub>3</sub>). – IR (Hexan): vC≡O 2053 cm<sup>-1</sup> (60%), 1974 (70), 1948 (100), 1930 (90). – IR (KBr): 1720 cm<sup>-1</sup> (C=N, exocyclic, Vierring). – MS

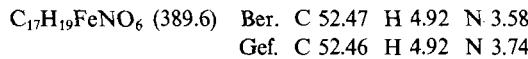
(70 eV):  $m/z$  (%) = 520 ( $M^+$ , 6), 436 (10,  $M - 3CO$ ), 408 (30,  $M - 4CO$ ), 299 (40, 408 —  $C_6H_5NC$ ), 274 (36), 242 (22, 299 —  $FeH$ ), 173 (34), 161 (48), 105 (100).



**Tetracarbonyl[3-ethoxy-1,3-diphenyl-4-(phenylimino)-2-azetidinyliden]eisen (5c):** Zu 302 mg (1.00 mmol) **2**<sup>5,7</sup> in 1 ml Petrolether tropft man bei 20°C unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 206 mg (2.00 mmol) **3c** in 3 ml Petrolether. Anhand eines DC-Tests (Petrolether/Dichlormethan 4:1, **5c**  $R_f = 0.3$ ) wird sichergestellt, daß kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden ist. Chromatographie an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm, Petrolether/Dichlormethan 4:1), gelbe Fraktion, gelb-ockerfarbene Kristalle aus Petrolether (−78°C), Schmp. 102°C, Ausb. 490 mg (96%). —  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6/CS_2$  1:2):  $\delta = 7.77$  und 7.56 (je 2H, „d“,  $H^o C_6H_5$ ), 7.31 und 7.24 (je 2H, „t“,  $H^o C_6H_5$ ), 7.20 und 7.13 (je 1H, „t“,  $H^o C_6H_5$ ), 3.68 und 3.44 (je 1H, q eines AB-System, diastereotope  $OCH_2$ ), 1.18 (3H, t,  $CH_3$ ). — IR (Hexan):  $vC\equiv O$  2057  $cm^{-1}$  (60%), 1977 (70), 1950 (100). — IR (KBr): 1710  $cm^{-1}$  ( $C=N$ , exocyclisch, Vierring). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 508 ( $M^+$ , 4), 480 (1), 452 (2), 424 (18,  $M - 3CO$ ), 396 (20,  $M - 4CO$ ), 349 (14, 452 —  $C_6H_5NC$ ), 321 (14, 349 — CO), 293 (38, 396 —  $C_6H_5NC$ ), 249 (40, 293 —  $C_2H_4O$ ), 236 (30, 293 —  $FeH$ ), 167 (56), 133 (44), 105 (100).

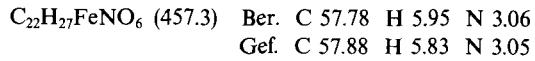


**Tetracarbonyl[2,2-diethoxy-1-(methylamino)-2-phenylethyliden]eisen (6a):** Zu 302 mg (1.00 mmol) **2** in 2 ml Ethanol tropft man bei −20°C unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 41 mg (1.00 mmol) **3a** in 1 ml Ethanol. Der Endpunkt der Reaktion ist an einer deutlichen Farbaufhellung erkennbar und wird anhand eines DC-Tests (Petrolether/Dichlormethan 4:1, **6a**  $R_f = 0.3$ ) kontrolliert. Der Komplex wird aus Petrolether umkristallisiert; gelbe Kristalle, Schmp. 98°C, Ausb. 360 mg (92%). —  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6/CS_2$  1:2):  $\delta = 10.1$  (1H, s breit NH), 7.25 (2H, s bei 25°C breit,  $H^o C_6H_5$ ), 7.16 (3H, m,  $H^{m,p} C_6H_5$ ), 3.34 und 3.03 (je 2H, q eines AB-System, diastereotope  $OCH_2$ ), 3.12 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 1.09 (6H, t, CCH<sub>3</sub>). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 260.60$  (s, Fe=C), 214.42 [s, Fe(CO)<sub>4</sub>], 137.32 (s,  $C^i C_6H_5$ ); 128.54, 127.82 und 126.91 (je d, 2:2:1,  $C^{o,m,p} C_6H_5$ ), 106.10 [s, C(OEt)<sub>2</sub>Ph], 58.72 (t, 2C,  $OCH_2$ ), 38.43 (q, NCH<sub>3</sub>), 14.82 (q, 2C, CCH<sub>3</sub>). — IR (Hexan):  $vC\equiv O$  2042  $cm^{-1}$  (40%), 1974 (60), 1943 (80), 1925 (100). — IR (KBr): vNH 3240  $cm^{-1}$ ,  $\delta NH$  1570. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 389 ( $M^+$ , 1), 361 (6,  $M - CO$ ), 333 (4), 315 (2), 305 (40,  $M - 3CO$ ), 287 (8), 277 (30,  $M - 4CO$ ), 231 (42, 277 — EtOH), 187 (62, 231 —  $C_2H_4O$ ), 174 (44), 133 (40), 131 (38), 105 (100).

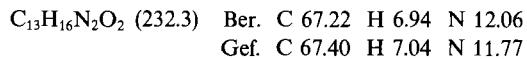


**Tetracarbonyl[1-(cyclohexylamino)-2,2-diethoxy-2-phenylethyliden]eisen (6b):** Zu 302 mg (1.00 mmol) **2** in 2 ml Ethanol tropft man bei −20°C unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 109 mg (1.00 mmol) **3b** in 1 ml Ethanol. Der Endpunkt der Reaktion ist an einer deutlichen Farbaufhellung erkennbar und wird anhand eines DC-Tests (Petrolether/Dichlormethan 4:1) kontrolliert. Der Komplex wird aus Petrolether umkristallisiert; gelbe Kristalle, Schmp. 96°C, Ausb. 350 mg (77%)<sup>11</sup>. —  $^1H$ -NMR ([ $D_6$ ]Aceton):  $\delta = 10.45$  (1H, s breit NH), 7.29—7.09 (5H, m,  $C_6H_5$ ), 4.68 (1H, m, NCH Cyclohexyl), 3.38 und 3.15 (je 2H, q eines AB-System, diastereotope  $OCH_2$ ), 1.96—1.13 (10H, m,  $CH_2$  Cyclohexyl), 1.16 (3H, t, CCH<sub>3</sub>). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 253.61$  (s, Fe=C), 215.80 [s, Fe(CO)<sub>4</sub>], 137.52 (s,  $C^i C_6H_5$ ); 128.54, 127.90 und 126.91 (je d, 2:2:1,  $C^{o,m,p} C_6H_5$ ), 105.70 [s, C(OEt)<sub>2</sub>Ph], 61.40 (d, N—CH), 58.60 (t, 2C,

$OCH_2$ ); 31.72, 25.12, 24.42 (2:2:1, je t,  $CH_2$  Cyclohexyl), 14.82 (q, 2C, CCH<sub>3</sub>). — IR (Hexan):  $vC\equiv O$  2042  $cm^{-1}$  (40%), 1960 (60), 1931 (80), 1911 (100). — IR (KBr): vNH 3210  $cm^{-1}$ ,  $\delta NH$  1565. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 457 ( $M^+$ , 21), 429 (8,  $M - CO$ ), 401 (4), 373 (2), 345 (40,  $M - 3CO$ ), 299 (98), 105 (100).



**3-Ethoxy-1-methyl-4-(methylimino)-3-phenyl-2-azetidinon (7a):** 192 mg (0.50 mmol) **5a** in 1 ml  $C_6D_6$  werden mit 1 ml  $H_2O$  unterschichtet. Unter lebhaftem Rühren setzt man vorsichtig (lebhafte Gasentwicklung, CO und  $CO_2$ ) so lange portionsweise  $KMnO_4$  zu, bis die violette Farbe der wäßrigen Lösung bestehen bleibt. Es sind insgesamt ca. 200 mg  $KMnO_4$  erforderlich. Die farblose organische Phase wird (sofort) abgetrennt; sie enthält ausschließlich **7a**, das nach Zugabe von Petrolether bei −15°C kristallisiert; Ausb. 110 mg (95%), Schmp. 77°C,  $R_f = 0.3$  in Ether/Dichlormethan 1:1. —  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.37$  (2H, „d“,  $H^o C_6H_5$ ), 7.19 (3H, m,  $H^{m,p} C_6H_5$ ), 3.59 und 3.49 (je 1H, diastereotope  $OCH_2$ ), 2.95 und 2.72 (je 3H, NCH<sub>3</sub>), 1.19 (3H, CCH<sub>3</sub>). —  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 170.79$  (s,  $C=O$ ), 156.17 (s,  $C=N$ ), 134.56 (s,  $C^i C_6H_5$ ), 129.00 und 126.00 (je d, 3 bzw. 2C,  $C^{o,m,p} C_6H_5$ ), 97.46 [s, C(OEt)<sub>2</sub>Ph], 62.85 (t,  $OCH_2$ ), 36.37 und 24.06 (je q, NCH<sub>3</sub>), 15.18 (q, C—CH<sub>3</sub>). — IR (KBr):  $vC\equiv O$  1835  $cm^{-1}$ ,  $vC=N$  1710. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 232 ( $M^+$ , 8), 203 (4,  $M - Et$ ), 175 (50,  $M - CH_3NCO$ ), 162 (22,  $M - CH_3N=C=NCH_3$ ), 146 (14, 175 — Et), 134 (24, 162 — CO).



**1-Cyclohexyl-4-(cyclohexylimino)-3-ethoxy-3-phenyl-2-azetidinon (7b):** 260 mg (0.50 mmol) **5b** in 1 ml  $C_6D_6$  werden mit 1 ml  $H_2O$  unterschichtet. Unter lebhaftem Rühren setzt man vorsichtig (lebhafte Gasentwicklung, CO und  $CO_2$ ) solange portionsweise  $KMnO_4$  zu, bis die violette Farbe der wäßrigen Lösung bestehen bleibt. Die farblose organische Phase wird abgetrennt; sie enthält ausschließlich **7b** ( $R_f = 0.3$ , Petrolether/Dichlormethan 1:1), farblose Kristalle, Schmp. 86°C (aus Petrolether, −78°C). —  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.74$  (2H, „d“,  $H^o C_6H_5$ ), 7.21 (1H, „t“,  $H^o C_6H_5$ ), 7.06 (2H, „t“,  $H^o C_6H_5$ ), 3.88 und 3.76 (je 1H, diastereotope  $OCH_2$ ), 3.73 und 3.56 (je 1H, m, NCH Cyclohexyl), 2.09—1.00 (20H, m, 2 Cyclohexyl), 2.25 (3H, t,  $CH_3$ ). — IR (Film):  $vC\equiv O$  1820  $cm^{-1}$ ,  $vC=N$  1690. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 368 ( $M^+$ , 2), 339 (2,  $M - C_2H_5$ ), 243 (30,  $M - C_6H_{11}NCO$ ), 179 (34), 161 (50, 243 —  $C_6H_{10}$ ), 134 (24, EtOCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 125 (20,  $C_6H_{11}NCO$ ), 105 (100).

**3-Ethoxy-1,3-diphenyl-4-(phenylimino)-2-azetidinon (7c):** 254 mg (0.50 mmol) **5c** in 1 ml  $C_6D_6$  werden mit 1 ml  $H_2O$  unterschichtet. Unter lebhaftem Rühren setzt man vorsichtig (lebhafte Gasentwicklung, CO und  $CO_2$ ) solange portionsweise  $KMnO_4$  zu, bis die violette Farbe der wäßrigen Lösung bestehen bleibt. Die farblose organische Phase wird abgetrennt; sie enthält ausschließlich **7c** ( $R_f = 0.5$ , Petrolether/Dichlormethan 1:1), wie anhand von  $^1H$ -NMR-Spektren gezeigt wird. —  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 8.57$  und 7.48 (je 2H, „d“,  $H^o C_6H_5$ ), 7.15—6.82 (11H, m, 3  $C_6H_5$ ), 3.67 und 3.57 (je 1H, diastereotope  $OCH_2$ ), 1.00 (3H, t,  $CH_3$ ). — IR (Film):  $vC\equiv O$  1818  $cm^{-1}$ ,  $vC=N$  1685. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 356 ( $M^+$ , 60), 237 (72,  $M - C_6H_5NCO$ ), 194 (65,  $C_6H_5N=C=NC_6H_5$ ), 162 [100,  $C_6H_5(OEt)C=C=O$ ], 134 (30), 105 (90), 77 (40).

#### CAS-Registry-Nummern

2: 35797-87-6 / **3a:** 593-75-9 / **3b:** 931-53-3 / **3c:** 931-54-4 / **5a:** 107985-38-6 / **5b:** 107985-39-7 / **5c:** 107985-40-0 / **6a:** 107985-41-1 / **6b:** 107985-42-2 / **7a:** 107960-62-3 / **7b:** 107960-63-4 / **7c:** 107960-64-5

- <sup>1)</sup> 25. Mitteilung: R. Aumann, E. Kuckert, H. Heinen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1293, voranstehend.
- <sup>2)</sup> 24. Mitteilung: R. Aumann, E. Kuckert, C. Krüger, K. Angermund, *Angew. Chem.* **99** (1987) 587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- <sup>3)</sup> R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2289.
- <sup>4)</sup> E.O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller, E. Winkler, *Chem. Ber.* **105** (1972) 162; E. O. Fischer, F. R. Kreissl, E. Winkler, C. G. Kreiter, *ibid.* **105** (1972) 588.
- <sup>5)</sup> M. F. Semmelhack, R. Tamura, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4099.
- <sup>6)</sup> R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **101** (1968) 954.
- <sup>7)</sup> R. Aumann, H.-D. Melchers, H. Heinen, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- <sup>8)</sup> C. Krüger, Mülheim.
- <sup>9)</sup> W. P. Fehlhammer, P. Hirschmann, H. Stolzenberg, *J. Organomet. Chem.* **224** (1982) 165.
- <sup>10)</sup> R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3141.
- <sup>11)</sup> Diese Verbindung wurde von U. Schönfelder hergestellt. [54/87]