

Organische Synthesen mit Übergangsmetall-Komplexen, 60<sup>[1]</sup>

# Neuartige Benzoanellierung mit Carben-Komplexen und Alkinen. – 2-Oxybenzoanellierung von Cycloheptatrien über (Cycloheptatrienylmethyl)- carben-Komplexe von Chrom und Wolfram

Rudolf Aumann

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

Eingegangen am 22. Januar 1992

**Key Words:** Carbene complexes, cycloaddition reactions of / Carbene complexes, reactions with alkynes / Benzocycloheptatrienes / 2-Oxybenzoanellation / (Cycloheptatrienylmethyl)carbene complexes of chromium and tungsten

## Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 60<sup>[1]</sup>. – Novel Type of Benzoanellation with Carbene Complexes and Alkynes. – 2-Oxybenzoanellation of Cycloheptatriene via (Cycloheptatrienylmethyl)carbene Complexes of Chromium and Tungsten

We report on a three-step procedure for the regiospecific 2-oxybenzoanellation to cycloheptatriene by means of Fischer carbene complexes and alkynes. The first step involves the formation of (cycloheptatrienylmethyl)carbene complexes  $L_nM = C(OEt) - CH_2 - c-C_7H_7$ , [1,  $L_nM = Cr(CO)_5$  (a),  $W(CO)_5$  (b)] from the corresponding methylcarbene complexes and a tropylidium salt. **1** reacts with the alkyne  $Et_2N - C \equiv C - Me$  (2) to give the (E)- and (Z)-1-amino(1-alkenyl)carbene complexes

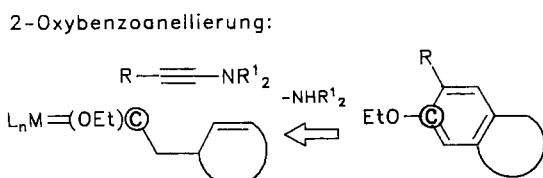
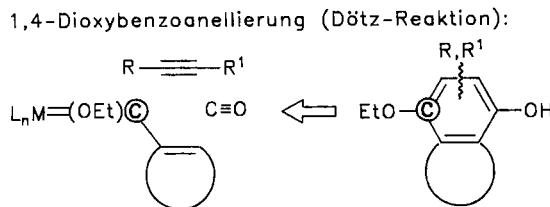
$L_nM = C(NEt_2) - C(Me) = C(OEt) - CH_2 - c-C_7H_7$ , (3 and 4 resp.). Thermolysis of **3b** [ $L_nM = W(CO)_5$ , 100°C, 5 h] finally leads to elimination of  $W(CO)_5(Et_2NH)$  (6b) and the regiospecific formation of the ethoxybenzocycloheptatrienes **5**, **7**, and **8** in 92% total yield. The reaction is kinetically controlled and yields an isomeric ratio of **5:7:8** = 60:12:20% with the thermodynamically less stable isomer **5** predominating.

Fischer-Carben-Komplexe  $L_nM = CXR$  sind in letzter Zeit häufig für Organische Synthesen eingesetzt worden. Besonders bekannt wurde dabei die sogenannte Dötz-Reaktion, bei der aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten 1-Alkoxy-carben-Chromkomplexen [ $L_nM = Cr(CO)_5$ , R = Aryl, 1-Alkenyl] und Alkinen Phenol- oder Cyclohexadienon-Derivate entstehen<sup>[2]</sup>. Diese hinsichtlich der Carben- und Alkin-Komponente variationsfähige Reaktion liefert jedoch ausschließlich 1,4-Dioxy-Derivate (Schema 1). Wir beschreiben hier ein neues Verfahren zum Aufbau sechsgliedriger aromatischer

Ringe aus Fischer-Carben-Komplexen und Alkinen, bei dem ein Oxy-Substituent regiospezifisch in 2-Stellung des anellierten Rings eingebaut wird. Die 2-Oxybenzoanellierung geht von (Alkenylmethyl)carben-Komplexen und 1-Aminoalkinen aus. Im Gegensatz zur 1,4-Dioxybenzoanellierung (Dötz-Reaktion) wird die Alkin-Komponente dabei regiospezifisch addiert. Ferner erfolgt die Aromatisierung (nicht durch den Einbau von Kohlenmonoxid, sondern) durch die Eliminierung eines sekundären Amins (Schema 1).

Der Verlauf einer 2-Oxybenzoanellierung wird hier am Beispiel von Cycloheptatrien beschrieben. Man unterscheidet dabei drei Schritte, die sich durch die Isolierung metallorganischer Zwischenstufen leicht kontrollieren lassen. Im ersten Schritt wird die Olefin-(oder Aryl)-Komponente an eine  $\alpha$ -Methylcarben-Einheit  $L_nM = C(OEt)CH_3$  gebunden. In vorliegendem Fall wurden aus Cycloheptatrien die (Cycloheptatrienylmethyl)carben-Komplexe **1** hergestellt<sup>[3]</sup>. Im zweiten Schritt wird an die Olefin/Carben-Komplexe die 1-Aminoalkin-Komponente addiert, wobei (E)- und (Z)-1-Amino(1-alkenyl)carben-Komplexe entstehen<sup>[2f]</sup>. Letztere liefern beim Erwärmen unter Eliminierung eines (sekundären) Amins die 2-Oxybenzoanellierungs-Produkte.

Schema 1. Prinzip der 1,4-Dioxybenzoanellierung (Dötz-Reaktion) im Vergleich zur 2-Oxybenzoanellierung

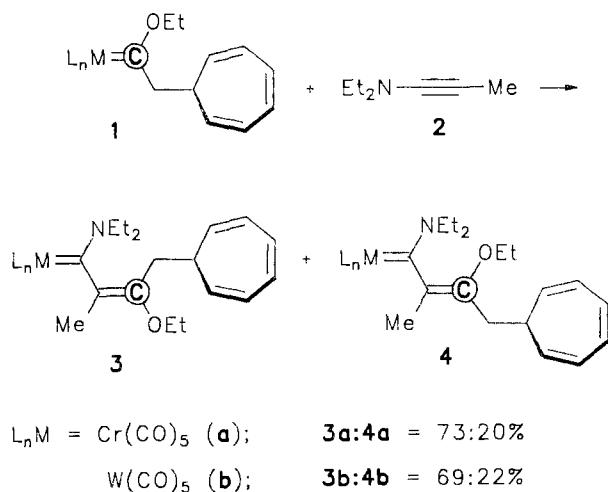


## Darstellung der 1-Amino(1-alkenyl)carben-Komplexe **3** und **4**

Gibt man zu den (Cycloheptatrienylmethyl)carben-Komplexen **1a, b** in Petrolether das 1-Aminopropan **2**, so bilden

sich bei 20°C bereits innerhalb weniger Sekunden die (E/Z)-isomeren 1-Metalla-1,3-diene **3** und **4** (Schema 2). Die Insertion des 1-Aminoalkins in die M=C-Bindung von **1** erfolgt somit regiospezifisch und stereoselektiv: es entstehen ausschließlich 1-Amino(1-alkenyl)carben-Komplexe, und von diesen bevorzugt solche mit (E)-Konfiguration. Letztere wurde durch NOE-Messungen ermittelt. Die Komplexe **3** und **4** sind konfigurationsstabil. Sie lassen sich durch Säulenchromatographie voneinander trennen.

Schema 2. 1-Amino(1-alkenyl)carben-Komplexe **3** und **4** durch Addition von 1-Aminopropin **2** an (Cycloheptatrienylmethyl)carben-Komplexe **1** von Chrom und Wolfram



Die 2-Oxybenzoanellierung erfordert 1-Amino(1-alkenyl)-carben-Komplexe, die an der mittleren Doppelbindung die (E)-Konfiguration aufweisen. Durch diese wird eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen der M=C- und der C=C-Bindung möglich. Sterische Faktoren bewirken ein deutlich unterschiedliches Thermolyse-Verhalten der (E)- und (Z)-Komplexe **3** bzw. **4**.

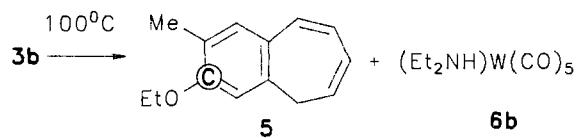
#### Thermolyse der 1-Amino(1-alkenyl)carben-Komplexe

Erwärmt man den (Z)-Komplex **4b** (100°C, 3–5 h, in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Ampulle), so führt dies zu keiner Änderung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Im Gegensatz dazu zerfällt der (E)-Komplex **3b** unter gleichen Bedingungen bereits vollständig. Er liefert nach 5 h, 100°C eine Mischung aus den isomeren Benzocycloheptatrienen **5**, **7** und **8** (Gesamtausbeute 91%), neben Pentacarbonyl(diethylamin)wolfram (6) (Schema 3). Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale von **5**, **7** und **8** sind in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1) bei 360 MHz ausreichend getrennt, um bereits im Gemisch-Spektrum die Struktur-Zuordnung anhand von <sup>1</sup>H-Koppungsbeziehungen sowie von NOE-Effekten zu ermöglichen.

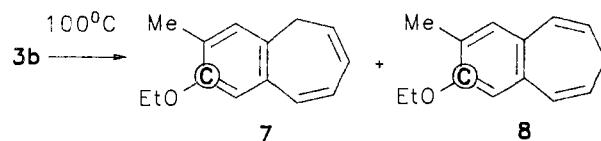
Bei längerem Erwärmen ändert sich die Produktzusammensetzung, wobei der Anteil an **7** auf Kosten von **5** zunimmt (Schema 3). Durch fraktionierende Kristallisation rein isoliertes **5** wandelt sich bei 100°C, 50 h in eine ca. 1:2-

Schema 3. 2-Oxybenzoanellierung bei der thermisch induzierten Cyclisierung der (E)-konfigurierten 1-Amino(1-alkenyl)-carben-Komplexe **3**

Hauptreaktion:

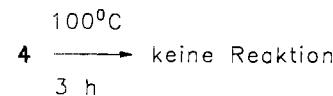
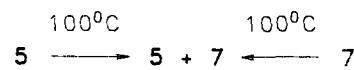


Nebenreaktion:



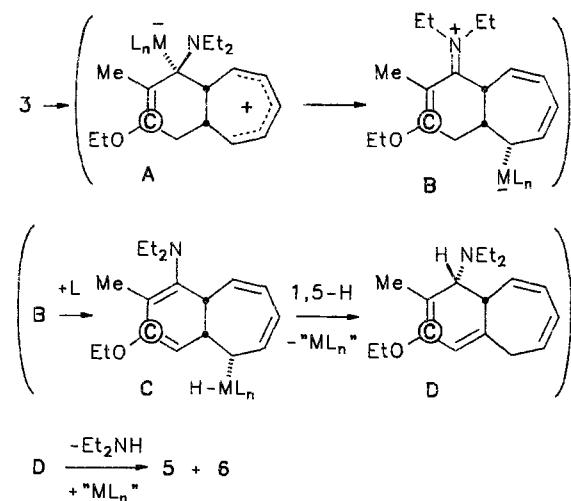
5:7:8 = 60:12:20% (5 h, 100°C)

5:7:8 = 40:33:20% (30 h, 100°C)



Mischung aus **5** und **7** um. Die Reaktion lässt sich anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sowie anhand von GC-Messungen gut verfolgen. Eine wechselseitige Umwandlung von **5** und **7** erfolgt durch 1,5-sigmatrope Wasserstoff-Wanderungen. Die experimentellen Befunde werden durch AM1-Rechnungen<sup>[4]</sup> gestützt, mit  $\Delta H_f^0$ -Werten für **5**: 0.80 kcal/mol, **7**: -0.19 und **8**: 0.71. Daß der Anteil an **8** im Produkt-

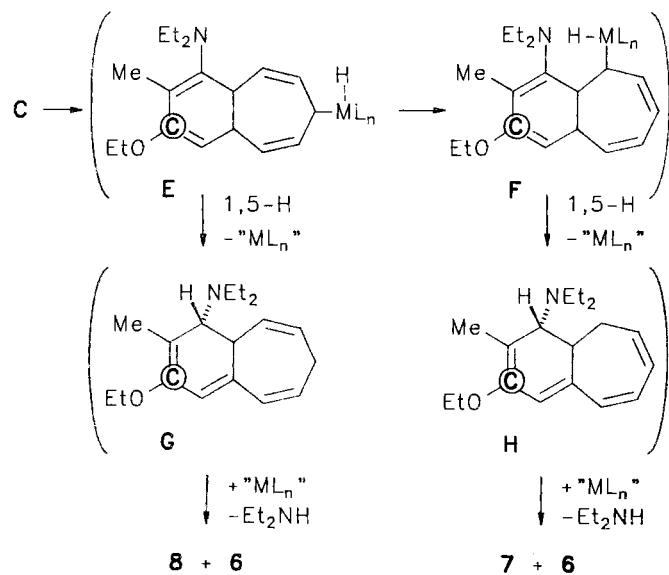
Schema 4. Überlegungen zur Cyclisierung von **3** und Deutung der kinetisch bevorzugten Bildung des 2-Oxybenzocycloheptatriens **5**



Gemisch angenähert konstant bleibt, deutet u. E. darauf hin, daß **5**, **7** und **8** nebeneinander gebildet werden.

Es ist bemerkenswert, daß das Hauptprodukt **5** der 2-Oxybenzoanellierung thermodynamisch weniger stabil ist als die isomeren Nebenprodukte **7** und **8**. Die offensichtlich *kinetische* Reaktionskontrolle führen wir auf die spezielle Regiochemie der Metallierung am Siebenring zurück. Nimmt man an, daß die Methylengruppe an C-5 des Siebenrings von **5** durch Reduktive Eliminierung aus einer Metallhydrid-Spezies hervorgeht, so bleibt zunächst ungeklärt, wodurch die Metallierung speziell an C-5 begünstigt wird. Geht man davon aus, daß **3** zunächst zu einer zwitterionischen Spezies **A** cyclisiert, die bereits das Kohlenstoff-Gerüst von **5** aufweist, so erwartet man als nächsten Schritt eine Umlagerung von **A** zu **B** unter Ausbildung einer Iminium-Gruppe. Durch diese jedoch wird die „*ortho*“-Position an Siebenring sterisch abgeschirmt und dadurch der Metallrest  $L_nM$  an die gegenüberliegende Ringposition gedrängt. Von **B** gelänge man durch eine „vinyloge  $\beta$ -Eliminierung“ nach **C**, und von dort durch klassische Wasserstoff-Umlagerungen und die  $\beta$ -Eliminierung von  $Et_2NH$  über **D** nach **5**. Eventuell wird  $Et_2NH$  durch das  $L_nM$ -Fragment intramolekular direkt abgefangen.

Schema 5. Vorschlag zur Bildungsweise der Nebenprodukte **7** und **8** durch  $\sigma, \pi$ -Umlagerungen intermedierer Metallhydrid-Spezies **C**, **E** und **F** bei der Thermolyse von **3**



Wie oben dargelegt, ergeben sich Hinweise darauf, daß die Bildung von **8** parallel zu der von **5** und **7** eintritt. Eine Verzweigung der Reaktion muß dann bereits zu einem Zeitpunkt erfolgen, zu dem 1,3-Umlagerungen noch leicht möglich sind. Denkbar wäre, daß der zu **8** führende Reaktionsweg durch eine (klassische)  $\sigma, \pi$ -Umlagerung von **C** nach **E** (unter zwischenzeitlicher Eliminierung eines Liganden  $L$ ) eingeleitet wird, wobei **E** anschließend über **G** zu **8** zerfällt. Analog ließe sich die Entstehung von **7** durch eine  $\sigma, \pi$ -Umlagerung von **E** nach **F** und die nachfolgende Bildung von **H** deuten. Demnach würde das Produktverhältnis **5:7:8** die

relativen Geschwindigkeitskonstanten von 1,3-Umlagerungen im Vergleich zu den Reduktiven Eliminierungen wider spiegeln.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Ich danke Frau M. Runge für technische Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Umsetzungen und Aufarbeitungen erfolgten unter Inertgas. Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert. —  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR- bzw. BB-, DEPT-, NOE- und „Gated-decoupling“-Messungen). — IR: Digilab FTS 45. — MS: Finnigan MAT 312. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. — Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 100; Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. — Petroletherfraktion: 40–60°C.  $R_f$ -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests.

**Pentacarbonyl[4-cycloheptatrienyl-1-(diethylamino)-3-ethoxy-2-methyl-2E-butenyliden]chrom (3a) und Pentacarbonyl[4-cycloheptatrienyl-1-(diethylamino)-3-ethoxy-2-methyl-2Z-butenyliden]chrom (4a):** In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man zu 354 mg (1.00 mmol) **1a** unter lebhaftem Rühren bei 0°C eine Lösung von 122 mg (1.10 mmol) **2** in 3 ml Petrolether. Anhand von DC-Tests läßt sich zeigen, daß nach ca. 20 min bei 20°C **1a** vollständig verbraucht ist. Man chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm) und erhält mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) nach einem geringen gelben Vorlauf eine gelbe Zone mit **4a** (85 mg, 20%,  $R_f = 0.6$  in Petrolether/Dichlormethan 3:1, gelbe Kristalle aus Petrolether, Schmp. 45°C), anschließend mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) die gelbe Hauptfraktion mit **3a** (340 mg, 73%,  $R_f = 0.3$  in Petrolether/Dichlormethan 3:1, gelbe Kristalle aus Toluol/Petrolether, Schmp. 82°C).

**3a:**  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 6.52$  (2H, m, 4'-, 5'-H, Cycloheptatrien), 6.12 und 6.08 (je 1H, je m, 3', 6'-H, Cycloheptatrien), 5.35 und 5.05 (je 1H, je dd,  $J = 9.5$  und 5.8 Hz, 2', 7'-H, Cycloheptatrien), 3.95 und 2.70 (je 1H, diastereotope  $OCH_2$ ), 3.65 und 3.55 (je 1H, je m, diastereotope  $NCH_2$ ), 3.40 und 3.35 (je 1H, je m, diastereotope  $NCH_2$ ), 2.65 und 2.30 (je 1H, AB-System;  $^2J = 14$  Hz; davon A-Teil: d mit  $^3J = 6$  Hz, B-Teil: d mit  $^3J = 8$  Hz, 4-H), 1.82 (1H, ddt,  $^3J = 8/6/5.8$  Hz, 1'-H Cycloheptatrien), 1.77 (3H, s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.20, 1.00 und 0.55 (je 3H, je t, 3 CH<sub>3</sub>, OEt und NEt<sub>2</sub>). —  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 273.3$  (Cr=C), 223.6 und 218.5 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)<sub>5</sub>], 139.8 (C-3); 132.8 (C-2); 131.5, 130.8, 126.5, 125.6, 124.9, 124.8 (C-2 bis C-7, Cycloheptatrien), 64.5 (OCH<sub>2</sub>), 53.1 und 47.9 (2 NCH<sub>2</sub>), 37.7 (C-1', Cycloheptatrien), 34.2 (C-4, CH<sub>2</sub>); 15.6, 14.5, 13.9, 13.7 (je CH<sub>3</sub>). — IR (Hexan):  $\text{cm}^{-1}$  (%), 2052.3 (20), 1965.5 (5), 1930.7 (100), 1915.8 (30) [ $\nu(C\equiv O)$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%), 465 (5) [ $M^+$ ], 437 (10), 409 (10), 381 (5), 353 (15), 325 (25) [ $M^+ - 5 CO$ ], 296 (20), 279 (20), 243 (30), 214 (30), 52 (100).

**4a:**  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 6.55$  (2H, m, 4'-, 5'-H, Cycloheptatrien), 6.18 und 6.03 (je 1H, je m, 3', 6'-H, Cycloheptatrien), 5.17 und 5.03 (je 1H, je dd,  $J = 9.5$  und 5.8 Hz, 2', 7'-H, Cycloheptatrien), 3.70 und 3.52 (je 1H, diastereotope  $OCH_2$ ), 3.45 (2H, m, diastereotope  $NCH_2$ ), 3.00 und 2.90 (je 1H, je m, diastereotope  $NCH_2$ ), 2.35 und 2.30 (je 1H, AB-System, jede Linie in d aufgespalten, 4-H<sub>2</sub>), 2.00 (1H, m, 1'-H, Cycloheptatrien), 1.60 (3H, s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.00 (6H, t, 2 CH<sub>3</sub>, NEt<sub>2</sub>), 0.75 (3H, t, CH<sub>3</sub>, OEt). —  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 270.2$  (Cr=C), 223.9 und 219.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)<sub>5</sub>], 136.3 (C-3); 126.6 (C-2); 131.3, 131.0, 125.8, 125.6, 125.5, 125.0 (C-2 bis C-7, Cycloheptatrien), 62.1 (OCH<sub>2</sub>), 53.1 und 48.1 (2 NCH<sub>2</sub>), 37.8 (C-1', Cycloheptatrien), 28.1 (C-4, CH<sub>2</sub>); 15.4, 15.1, 13.8, 13.3 (je CH<sub>3</sub>). — IR (Hexan):  $\text{cm}^{-1}$  (%), 2050.3 (10), 1934.6 (100), 1926.9 (90), 1915.3 (70) [ $\nu(C\equiv O)$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%), 465 (15) [ $M^+$ ], 437 (10), 409 (20), 381 (30), 353 (8), 325 (50) [ $M^+ - 5 CO$ ], 296 (10), 281 (25), 91 (100).

**C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>CrNO<sub>6</sub>** (465.5) Ber. C 59.35 H 5.85 N 3.01

**3a:** Gef. C 59.27 H 5.56 N 2.69

**4a:** Gef. C 59.49 H 5.63 N 3.04

**Pentacarbonyl[4-cycloheptatrienyl-1-(diethylamino)-3-ethoxy-2-methyl-2E-butenyliden]wolfram (3b) und Pentacarbonyl[4-cycloheptatrienyl-1-(diethylamino)-3-ethoxy-2-methyl-2Z-butenyliden]wolfram (4b):** In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man zu 486 mg (1.00 mmol) **1b** unter lebhaftem Rühren bei 0°C eine Lösung von 1.22 mg (1.10 mmol) **2** in 3 ml Petrolether. Anhand von DC-Tests läßt sich zeigen, daß nach ca. 20 min bei 20°C **1b** vollständig verbraucht ist. Man chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm) und erhält mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) nach einem geringen blaßgelben Vorlauf eine gelbe Zone mit **4b** (130 mg, 22%,  $R_f$  = 0.6 in Petrolether/Dichlormethan 3:1, gelbe Kristalle aus Petrolether, Schmp. 39°C), anschließend im gleichen Laufmittel die gelbe Hauptfraktion mit **3b** (410 mg, 69%,  $R_f$  = 0.3 in Petrolether/Dichlormethan 3:1, gelbe Kristalle aus Toluol/Petrolether, Schmp. 86°C).

**3b:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.50 (2H, m, 4', 5'-H, Cycloheptatrien), 6.12 und 6.07 (je 1H, je m, 3', 6'-H, Cycloheptatrien), 5.30 und 5.00 (je 1H, je dd,  $^3J$  = 9.5 und 5.8 Hz, 2', 7'-H, Cycloheptatrien), 3.95 und 2.75 (je 1H, je m, diastereotope  $\text{OCH}_2$ ), 3.65 und 3.55 (je 1H, je m, diastereotope  $\text{NCH}_2$ ), 3.40 und 3.35 (je 1H, je m, diastereotope  $\text{NCH}_2$ ), 2.65 und 2.30 (je 1H, AB-System:  $^2J$  = 14.7 Hz; davon A-Teil: d mit  $^3J$  = 6 Hz, B-Teil: d mit  $^3J$  = 8 Hz, 4-H<sub>2</sub>), 1.80 (1H, ddt,  $^3J$  = 8/6/5.8 Hz, 1'-H, Cycloheptatrien), 1.70 (3H, s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.20, 0.95 und 0.60 (je 3H, je t, 3 CH<sub>3</sub>, OEt und NEt<sub>2</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 254.9 ( $\text{W} = \text{C}$ ), 203.0 und 199.2 [1:4, *trans*- und *cis*-CO,  $\text{W}(\text{CO})_5$ ], 140.7 (C-3); 132.7 (C-2); 131.4, 130.9, 126.4, 125.6, 125.0, 124.9 (C-2 bis C-7, Cycloheptatrien), 64.6 ( $\text{OCH}_2$ ), 55.4 und 46.6 (2 NCH<sub>2</sub>), 37.7 (C-1', Cycloheptatrien), 34.4 (C-4, CH<sub>2</sub>); 15.6, 14.2, 13.9, 13.8 (je CH<sub>3</sub>). —  $\text{IR}$  (Hexan):  $\text{cm}^{-1}$  (%), 2060.0 (20), 1930.7 (100), 1915.8 (50) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]. —  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  (%),  $^{184}\text{W}$  597 (15) [ $\text{M}^+$ ], 569 (10), 541 (40), 513 (10), 485 (8), 457 (25) [ $\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$ ], 430 (20), 377 (50), 291 (60), 91 (100).

**4b:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.52 (2H, m, 4', 5'-H, Cycloheptatrien), 6.15 und 6.05 (je 1H, je m, 3', 6'-H, Cycloheptatrien), 5.15 und 5.05 (je 1H, je dd,  $^3J$  = 9.5 und 5.8 Hz, 2', 7'-H, Cycloheptatrien), 3.70 und 3.50 (je 1H, diastereotope  $\text{OCH}_2$ ), 3.40 (2H, m, diastereotope  $\text{NCH}_2$ ), 3.00 (2H, q, diastereotope  $\text{NCH}_2$ ), 2.45 und 2.35 (je 1H, AB-System:  $^2J$  = 14.9 Hz; davon A-Teil: d mit  $^3J$  = 6 Hz, B-Teil: d mit  $^3J$  = 10 Hz, 4-H<sub>2</sub>), 2.00 (1H, ddt,  $^3J$  = 10/6/5.8 Hz, 1'-H, Cycloheptatrien), 1.60 (3H, s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.00 (6H, t, 2 CH<sub>3</sub>, NEt<sub>2</sub>), 0.75 (3H, t, CH<sub>3</sub>, OEt). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 252.2 ( $\text{W} = \text{C}$ ), 203.2 und 199.8 [1:4, *trans*- und *cis*-CO,  $\text{W}(\text{CO})_5$ ], 137.3 (C-3); 127.1 (C-2); 131.4, 131.0, 125.7, 125.6, 125.5, 125.0 (C-2 bis C-7, Cycloheptatrien), 62.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 55.5 und 46.6 (2 NCH<sub>2</sub>), 37.9 (C-1', Cycloheptatrien), 28.1 (C-4, CH<sub>2</sub>); 15.5, 15.2, 13.7, 13.3 (je CH<sub>3</sub>). —  $\text{IR}$  (Hexan):  $\text{cm}^{-1}$  (%), 2060.0 (20), 1930.7 (100), 1925.0 (90), 1913.4 (70) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]. —  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  (%),  $^{184}\text{W}$  597 (15) [ $\text{M}^+$ ], 569 (10), 541 (10), 513 (10), 485 (8), 457 (25) [ $\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$ ], 430 (20), 318 (20), 289 (30), 91 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_6\text{W}$  (597.3) Ber. C 46.25 H 4.56 N 2.34

**4b:** Gef. C 46.11 H 4.58 N 2.59

**3b:** Gef. C 45.85 H 4.41 N 2.39

**3-Ethoxy-2-methyl-5H-benzocycloheptatrien (5), 2-Ethoxy-3-methyl-5H-benzocycloheptatrien (7), 2-Ethoxy-3-methyl-7H-benzocycloheptatrien (8) und Pentacarbonyl(diethylamin)wolfram (6b):** 597 mg (1.00 mmol) **3b** in 3 ml trockenem Toluol werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 5 h auf 100°C erwärmt.

Man erhält eine rötliche Lösung, die an Kieselgel chromatographiert wird (Säule 20 × 2 cm). Mit Dichlormethan/Petrolether (4:1) eluiert man nach einem geringen Vorlauf von farblosem  $\text{W}(\text{CO})_6$  eine farblose Fraktion mit den Benzocycloheptatrienen **5**, **7** und **8** ( $R_f$  = 0.5 in Petrolether/Dichlormethan 4:1, 184 mg, 92%, **5:7:8** = 60:12:20%), anschließend eine orange Fraktion mit **6b** ( $R_f$  = 0.4 in Petrolether/Dichlormethan 4:1, 350 mg, 88%, orange Kristalle aus Petrolether). Die Benzocycloheptatriene wurden nicht getrennt isoliert, sondern im Gemisch anhand von GC-MS-Messungen sowie spektroskopisch analysiert.

**5:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.05 (1H, s, 1-H), 7.02 (1H, d,  $^3J$  = 11.4 Hz, 9-H), 6.40 (1H, s, 4-H), 6.35 (1H, dd,  $^3J$  = 11.4 und 5.5 Hz, 8-H), 6.04 (1H, dd,  $^3J$  = 9.7 und 5.5 Hz, 7-H), 5.70 (1H, dt,  $^3J$  = 9.7 und 6.8 Hz, 6-H), 3.64 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 3.03 (2H, d,  $^3J$  = 6.8 Hz, 5-H<sub>2</sub>), 2.30 (3H, s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.23 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). —  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  (%), 200 (70) [ $\text{M}^+$ ], 185 (10), 172 (100), 171 (60), 157 (60), 143 (40), 141 (40), 128 (90), 115 (50).

**7:** 7.03 (1H, d,  $^3J$  = 11.4 Hz, 9-H), 6.80 (1H, s, 4-H), 6.62 (1H, s, 1-H), 6.40 (1H, dd,  $^3J$  = 11.4 und 5.5 Hz, 8-H), 6.02 (1H, dd,  $^3J$  = 9.7 und 5.5 Hz, 7-H), 5.70 (1H, dt, 9.7 und 6.8 Hz, 6-H), 3.62 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 2.92 (2H, d,  $^3J$  = 6.8 Hz, 5-H<sub>2</sub>), 2.32 (3H, s, 3-CH<sub>3</sub>), 1.22 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et).

**8:** 7.00 (1H, s, 4-H), 6.62 (1H, s, 1-H), 6.54 und 6.51 (je 1H, je d,  $^3J$  = je 10.1 Hz, 5-, 9-H), 5.75 und 5.71 (je 1H, je dt,  $^3J$  = je 10.1 und 6.5 Hz, 6-, 8-H), 3.60 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 2.40 (2H, t,  $^3J$  = 6.5 Hz, 7-H<sub>2</sub>), 2.33 (3H, s, 3-CH<sub>3</sub>), 1.19 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et).

**6b:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 2.15 und 2.05 (je 2H, je diastereotope  $\text{NCH}_2$ ), 1.50 (1H, „s“ breit, NH), 0.50 (6H, t, 2 CH<sub>3</sub>, Et). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 201.3 und 199.0 [1:4, *trans*- und *cis*-CO,  $\text{W}(\text{CO})_5$ ], 52.4 (2 NCH<sub>2</sub>), 13.9 (2 CH<sub>3</sub>, Et). —  $\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  (%),  $^{184}\text{W}$  397 (20) [ $\text{M}^+$ ], 339 (10), 311 (10), 283 (20), 255 (10), 227 (20), 86 (80), 84 (100).

$\text{C}_{9}\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{W}$  (397.0) Ber. C 27.23 H 2.79 N 3.53  
Gef. C 27.40 H 2.90 N 3.60

<sup>[1]</sup> 59. Mitteilung: R. Aumann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1627–1633.

<sup>[2a]</sup> K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672–673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 644–645. — <sup>[2b]</sup> K. H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhof, H. Lorenz, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2033–2038. — <sup>[2c]</sup> P.-C. Tang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1132–1133. — <sup>[2d]</sup> Übersicht: K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie Weinheim, 1983. — <sup>[2e]</sup> K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573–594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587–608. — <sup>[2f]</sup> K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 78–85. — <sup>[2g]</sup> W. D. Wulff, *Adv. Met. Org. Chem.* **1988**, *1*, 209–293.

<sup>[3]</sup> R. Aumann, M. Runge, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 259–264.

<sup>[4]</sup> M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909.

[28/92]

#### CAS-Registry-Nummern

**1b:** 137125-02-1 / **2:** 137125-09-8 / **3a:** 140834-39-5 / **3b:** 140834-40-8 / **4a:** 140923-51-9 / **4b:** 140923-52-0 / **5:** 140834-36-2 / **6b:** 33846-96-7 / **7:** 140834-37-3 / **8:** 140834-38-4