

Organische Synthesen mit Übergangsmetall-Komplexen, 60^[1]

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^[1]. – 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 tropylium 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

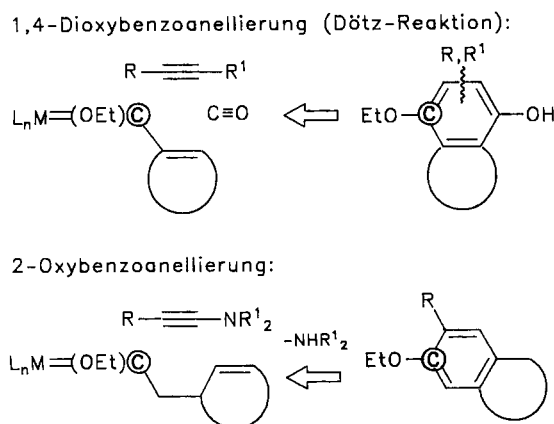
$L_nM=C(NEt_2)-C(Me)=C(OEt)-CH_2-c-C_7H_7$ (**3** and **4** resp.). Thermolysis of **3b** [$L_nM = W(CO)_5$, 100°C, 5 h] finally leads to elimination of $W(CO)_5(Et_2NH)$ (**6b**) and the regiospecific formation of the ethoxybenzocycloheptatrienes **5**, **7**, and **8** in 92% total yield. The reaction 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 α,β -ungesättigten 1-Alkoxy-carben-Chromkomplexen [$L_nM = Cr(CO)_5$, $R = Aryl$, 1-Alkenyl] und Alkinen Phenol- oder Cyclohexadienon-Derivate entstehen^[2]. 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 α -Methylcarben-Einheit $L_nM=C(OEt)CH_3$ gebunden. In vorliegendem Fall wurden aus Cycloheptatrien die (Cycloheptatrienylmethyl)carben-Komplexe **1** hergestellt^[3]. 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^[2f]. 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

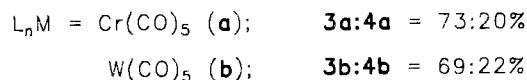
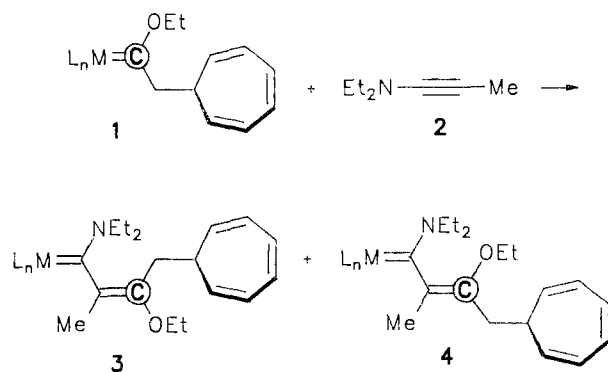


Darstellung der 1-Amino(1-alkenyl)carben-Komplexe **3** und **4**

Gibt man zu den (Cycloheptatrienylmethyl)carben-Komplexen **1a**, **b** in Petrolether das 1-Aminopropin **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**.

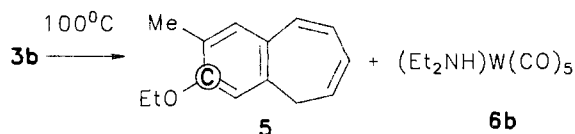
Thermolyse der 1-Amino(1-alkenyl)carben-Komplexe

Erwärmt man den (*Z*)-Komplex **4b** (100°C, 3–5 h, in C_6D_6 , Ampulle), so führt dies zu keiner Änderung im 1H -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 1H -NMR-Signale von **5**, **7** und **8** sind in C_6D_6/CS_2 (1:1) bei 360 MHz ausreichend getrennt, um bereits im Gemisch-Spektrum die Struktur-Zuordnung anhand von 1H -Kopplungsbeziehungen sowie von NOE-Effekten zu ermöglichen. Beim Hauptprodukt **5** wird ein NOE-Effekt zwischen 4-H und 5-H₂ beobachtet sowie eine deutliche Hochfeldverschiebung des 4-H-Signals durch die benachbarte „ortho“-Alkylgruppe.

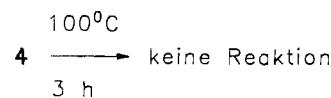
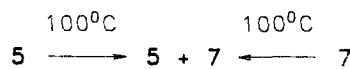
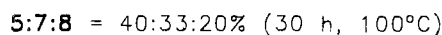
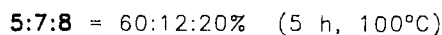
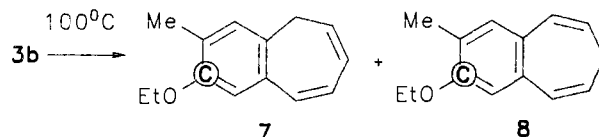
Bei längerem Erwärmen ändert sich die Produktzusammensetzung, wobei der Anteil an **7** auf Kosten von **5** zunimmt (Schema 3). Durch fraktionierende Kristallisation rein isoliertes **5** wandelt sich bei 100°C, 50 h in eine ca. 1:2-

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

Hauptreaktion:

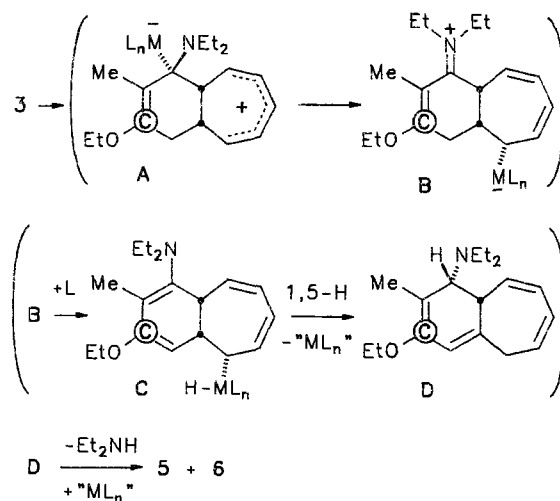


Nebenreaktion:



Mischung aus **5** und **7** um. Die Reaktion läßt sich anhand von 1H -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^[4] gestützt, mit ΔH_f° -Werten für **5**: 0.80 kcal/mol, **7**: -0.19 und **8**: 0.71. Daß der Anteil an **8** im Produkt-

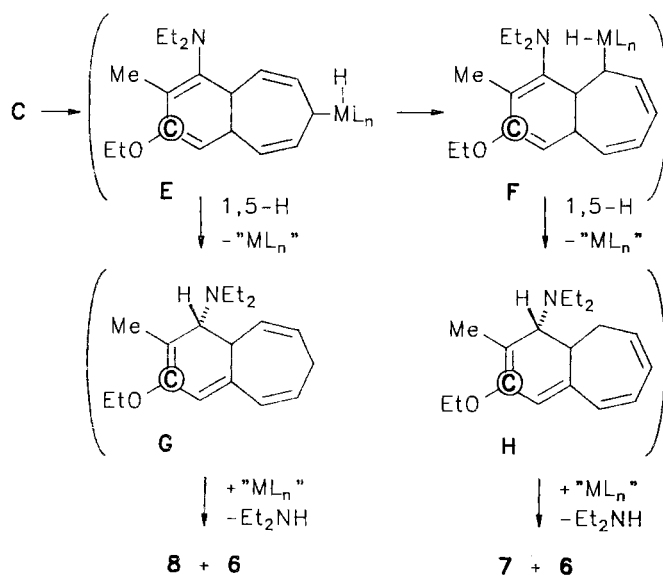
Schema 4. Überlegungen zur Cyclisierung von **3** und Deutung der kinetisch bevorzugten Bildung des 2-Oxybenzocycloheptatriens **5**



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 β -Eliminierung“ nach **C**, und von dort durch klassische Wasserstoff-Umlagerungen und die β -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 σ,π -Umlagerungen intermediärer 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) σ,π -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 σ,π -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 widerspiegeln.

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): δ = 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, 3J = 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, distereotope 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-H₂), 1.82 (1H, ddt, 3J = 8/6/5.8 Hz, 1'-H Cycloheptatrien), 1.77 (3H, s, 2-CH₃), 1.20, 1.00 und 0.55 (je 3H, je t, 3 CH₃, OEt und NEt₂). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 273.3 (Cr=C), 223.6 und 218.5 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 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_2), 53.1 und 47.9 (2 NCH_2), 37.7 (C-1', Cycloheptatrien), 34.2 (C-4, CH₂); 15.6, 14.5, 13.9, 13.7 (je CH₃). — IR (Hexan): 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): δ = 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, 3J = 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-H₂), 2.00 (1H, m, 1'-H, Cycloheptatrien), 1.60 (3H, s, 2-CH₃), 1.00 (6H, t, 2 CH₃, NEt₂), 0.75 (3H, t, CH₃, OEt). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 270.2 (Cr=C), 223.9 und 219.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 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_2), 53.1 und 48.1 (2 NCH_2), 37.8 (C-1', Cycloheptatrien), 28.1 (C-4, CH₂); 15.4, 15.1, 13.8, 13.3 (je CH₃). — IR (Hexan): 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).

$C_{23}H_{27}CrNO_6$ (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: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_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 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: $^2J = 14.7$ Hz; davon A-Teil: d mit $^3J = 6$ Hz, B-Teil: d mit $^3J = 8$ Hz, 4-H₂), 1.80 (1H, ddt, $^3J = 8/6/5.8$ Hz, 1'-H, Cycloheptatrien), 1.70 (3H, s, 2-CH₃), 1.20, 0.95 und 0.60 (je 3H, je t, 3 CH₃, OEt und NEt₂). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 254.9$ (W=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 (OCH_2), 55.4 und 46.6 (2 NCH_2), 37.7 (C-1', Cycloheptatrien), 34.4 (C-4, CH₂); 15.6, 14.2, 13.9, 13.8 (je CH₃). — IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2060.0 (20), 1930.7 (100), 1915.8 (50) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%), ^{184}W 597 (15) [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: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_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 OCH_2), 3.40 (2H, m, diastereotope NCH_2), 3.00 (2H, q, diastereotope 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-H₂), 2.00 (1H, ddt, $^3J = 10/6/5.8$ Hz, 1'-H, Cycloheptatrien), 1.60 (3H, s, 2-CH₃), 1.00 (6H, t, 2 CH₃, NEt₂), 0.75 (3H, t, CH₃, OEt). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 252.2$ (W=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 (OCH_2), 55.5 und 46.6 (2 NCH_2), 37.9 (C-1', Cycloheptatrien), 28.1 (C-4, CH₂); 15.5, 15.2, 13.7, 13.3 (je CH₃). — IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2060.0 (20), 1930.7 (100), 1925.0 (90), 1913.4 (70) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%), ^{184}W 597 (15) [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: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_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, OCH_2), 3.03 (2H, d, $^3J = 6.8$ Hz, 5-H₂), 2.30 (3H, s, 2-CH₃), 1.23 (3H, t, CH₃, Et). — MS (70 eV): m/z (%), 200 (70) [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, OCH_2), 2.92 (2H, d, $^3J = 6.8$ Hz, 5-H₂), 2.32 (3H, s, 3-CH₃), 1.22 (3H, t, CH₃, 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, OCH_2), 2.40 (2H, t, $^3J = 6.5$ Hz, 7-H₂), 2.33 (3H, s, 3-CH₃), 1.19 (3H, t, CH₃, Et).

6b: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.15$ und 2.05 (je 2H, je diastereotope NCH_2), 1.50 (1H, „s“ breit, NH), 0.50 (6H, t, 2 CH₃, Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 201.3$ und 199.0 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, $\text{W}(\text{CO})_5$], 52.4 (2 NCH_2), 13.9 (2 CH₃, Et). — MS (70 eV): m/z (%), ^{184}W 397 (20) [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

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

[2] [2a] K. H. Dötz, Angew. Chem. **1975**, 87, 672–673; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1975**, 14, 644–645. — [2b] K. H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhof, H. Lorenz, G. Huttner, Chem. Ber. **1976**, 109, 2033–2038. — [2c] P.-C. Tang, W. D. Wulff, J. Am. Chem. Soc. **1984**, 106, 1132–1133. — [2d] Übersicht: K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, Transition Metal Carbene Complexes, Verlag Chemie Weinheim, **1983**. — [2e] K. H. Dötz, Angew. Chem. **1984**, 96, 573–594; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1984**, 23, 587–608. — [2f] K. H. Dötz, Chem. Ber. **1977**, 110, 78–85. — [2g] W. D. Wulff, Adv. Met. Org. Chem. **1988**, 1, 209–393.

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

[4] 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

1a: 137125-02-1 / **1b:** 137125-09-8 / **2:** 4231-35-0 / **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