

Reaktionen von Komplexliganden, LXII<sup>[1]</sup>

## Synthese von Carbén-Carbonyl-Isonitril-Komplexen von Chrom und deren Anellierungsreaktion mit Alkinen

Karl Heinz Dötz\* und Carmen Christoffers

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn, Germany

Eingegangen am 22. August 1994

Key Words: Isonitrile ligands / Chromium complexes / Carbene ligands / Annulation reaction / Indene derivatives

Reactions of Complex Ligands, LXII<sup>[1]</sup>. – Synthesis of Carbene Carbonyl Isonitrile Complexes of Chromium and Their Annulation Reaction with Alkynes

1,1,3,3-Tetramethylbutyl isocyanide (**3a**) and 2,6-dimethylphenyl isocyanide (**3b**) react with the tetracarbonyl chelate carbene complex **2** to give the tetracarbonyl isocyanide carbene complexes **4a** and **4b**. Thermal decarbonylation leads

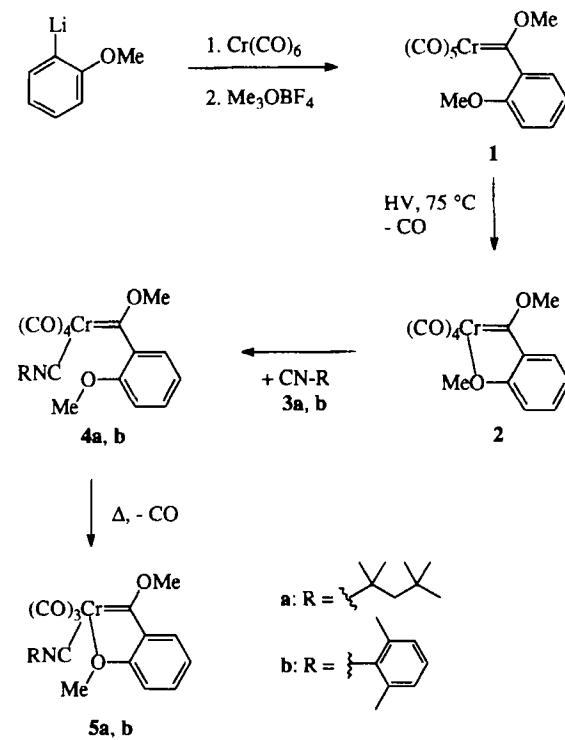
to the tricarbonyl isocyanide chelate carbene complexes **5a** and **5b**. Upon reaction with 3-hexyne they undergo an annulation to give the dicarbonyl indene complexes **6a** and **6b**.

Fischer-Carbenkomplexe besitzen ein breites Synthesepotential zur Darstellung von Carbo- und Heterocyclen, das vielfach auch zur Naturstoffsynthese herangezogen wurde<sup>[2]</sup>. Erste Anwendungen fanden sie als C<sub>1</sub>-Synthone in der Cyclopropanierung von Olefinen<sup>[3]</sup>; in der Folge wurden sie als bifunktionelle Reagenzien zur Chrom-induzierten Cooptimerierung ungesättigter Carbenliganden mit Alkinen und Kohlenmonoxid<sup>[4]</sup> sowie zur Erzeugung Chromkoordinierter Keten-Intermediate herangezogen<sup>[5]</sup>. Die Cooptimerierung von Carbenliganden unter Einbau eines Alkins kann als Fünfring- oder Sechsring-Anellierung erfolgen, wobei dem Donorvermögen des Carbenliganden ein entscheidender Einfluß zukommt<sup>[6]</sup>. Wir untersuchten nun den Einfluß der Koordinationssphäre auf die Carbenanellierung und bauten hierzu Isonitrile, die im Vergleich zu Kohlenmonoxid als bessere Donorliganden bekannt sind, in Carbenkomplexe ein.

## Darstellung von Carbén-Carbonyl-Isonitril-Komplexen

Der Tetracarbonyl-Chelatcarben-Komplex **2** wurde aus seinem Pentacarbonyl-Analogon **1**, das gemäß der Fischer-Route dargestellt wurde<sup>[7]</sup>, durch Decarbonylierung bei 75°C im Hochvakuum synthetisiert. Bei der Einführung eines Isonitrilliganden mußten Reaktionsbedingungen gefunden werden, bei denen Konkurrenzreaktionen – wie das Auftreten von Insertionsreaktionen, die zu Keteniminen und ihren Folgeprodukten führen<sup>[8]</sup> – möglichst vollständig unterdrückt werden. Die gewünschten Tetracarbonyl-Isonitril-Carbenkomplexe **4a** und **4b** können durch Zugabe von 1.3 Äquivalenten des Isonitrils **3a** bzw. **3b** zu einer Lösung von **2** in einem koordinierenden polaren Lösungsmittel bei 0°C in Ausbeuten von ca. 70% erhalten werden. Ihre Überführung in die Tricarbonyl-Chelatanaloga **5a** und **5b** gelingt durch Erhitzen in Toluol auf 80–85°C. Die erneute Chelati-

sierung über die Methoxygruppe des Anisylringes manifestiert sich in einer signifikanten Tieffeldverschiebung der OCH<sub>3</sub>(Aryl)-Signale in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. Nach säulenchromatographischer Reinigung können die Komplexe in Ausbeuten von über 90% isoliert werden.

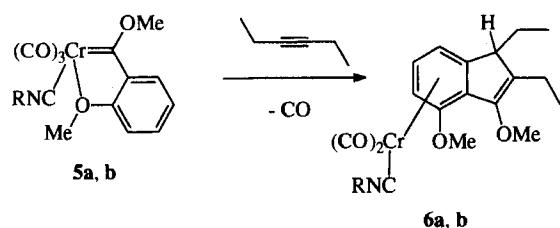


Für die Verbindungen **5a** und **5b** wird bereits bei Raumtemperatur in den NMR-Spektren das Auftreten eines jeweils doppelten Signalsatzes – abgesehen von den Resonanzsignalen, die den Protonen und Kohlenstoffatomen im

Isonitrilliganden zuzuordnen sind – beobachtet. In Alkoxy-carbenkomplexen lassen sich *E/Z*-Isomere bezüglich der partiellen Carben-Sauerstoff-Doppelbindung üblicherweise erst bei wesentlich tieferen Temperaturen nachweisen. Eine mögliche Ursache für die im vorliegenden Fall deutlich erhöhte Rotationsbarriere ist im großen Raumanspruch der Isonitrilliganden zu sehen.

### Cocyclisierung mit Alkinen

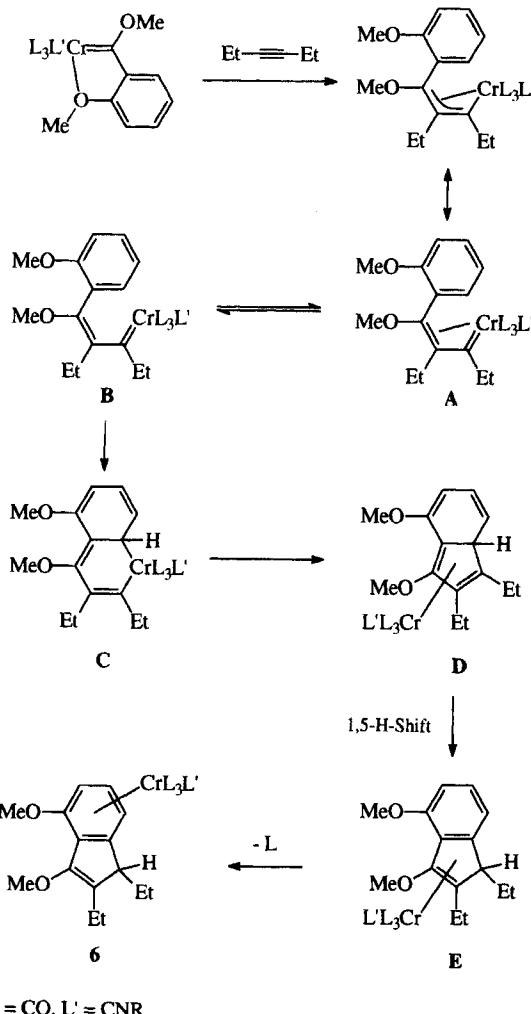
Um die gewünschten Anellierungsprodukte zu synthetisieren, wurde die Reaktionsführung eng an die Darstellung von Naphthol-Komplexen aus dem Anisyl(methoxy)carben-Chelatkomplex **2** angelehnt. Dazu wurden Lösungen der Tricarbonyl-Isonitril-Chelatcarben-Komplexe **5a** und **5b** in Toluol mit 1.5 Äquivalenten 3-Hexin als Alkin-Komponente versetzt und auf 70°C erhitzt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsansatzes ergab sich kein Hinweis auf ein Sechsring-Anellierungsprodukt, wie es ausgehend von einem Alkoxy-carben-Komplex zu erwarten wäre. Stattdessen wurden ohne Einbau eines C<sub>1</sub>-Bausteins (Kohlenmonoxid oder Isonitril) in einer formalen [3 + 2]-Cycloaddition Indenderivate gebildet, die an ein Dicarbonyl-Isonitril-Chrom-Fragment komplexiert sind.



Die Bildung von Fünfring-Anellierungs-Produkten ist von Aminocarben-Komplexen des Chroms gut bekannt; Alkoxy-carben-Komplexe liefern dagegen üblicherweise unter Einbau eines CO-Liganden Sechsring-Produkte. Dieses differenzierte Reaktionsverhalten wurde mit den besseren Donoreigenschaften eines Aminocarbenliganden im Vergleich zu einem Alkoxy-carbenliganden erklärt<sup>[9]</sup>. In ähnlicher Weise erhöht auch der Austausch eines CO-Liganden gegen einen Isonitrilliganden in der Koordinationssphäre eines Alkoxy-Carbenkomplexes die Elektronendichte am Chrom-Zentrum. Damit lässt sich die gleichermaßen bei Carbonyl-Aminocarben-Komplexen und Carbonyl-Isonitril-Alkoxy-carben-Komplexen bevorzugte Fünfring-Anellierung auf eine gemeinsame Ursache zurückführen.

Die Bildung des Indengerüstes in **6a** und **6b** wird in Abwandlung einer Reaktionsfolge verständlich, wie sie beim Aufbau von Inden-Derivaten aus Aminocarben-Komplexen vorgeschlagen wurde<sup>[10]</sup>.

Nach Öffnung des Chelatringes und Koordination des Alkins an das Zentralmetall insertiert das Alkin in die Cr–C<sub>Carben</sub>-Bindung unter Ausbildung einer  $\sigma$ -gebundenen Allylspezies **A**, wobei das koordinativ ungesättigte Zentralmetall seinen Elektronenbedarf durch zusätzliche  $\eta^3$ - $\pi$ -Koordination ausgleicht<sup>[11]</sup>. Im intermedialen Insertionsprodukt **B** addiert das koordinativ ungesättigte Chrom-Zentrum als Elektrophil an die unsubstituierte *ortho*-Posi-



tion des Aromaten. Dadurch entsteht eine Chromacyclohe-xadien-Zwischenstufe **C**, die in einer Folge von reduktiver Eliminierung ( $\rightarrow$  **D**), 1,5-H-Verschiebung ( $\rightarrow$  **E**) und haptotroper Metallwanderung zum Aromaten-Komplex **6** führt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 260), den *Graduiertenkollegs „Metallorganische Chemie“ (Marburg)* und *„Spektroskopie isolierter und kondensierter Moleküle“ (Bonn)* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter Luft- und Sauerstoffausschluß. – Die verwendeten Lösungsmittel waren nach Standardverfahren gereinigt, getrocknet und mit Inertgas gesättigt. –  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR: Bruker AC 300, AM 400 und AMX 500. – IR: Nicolet 510 FT-IR-Spektrometer. – MS: Varian MAT CH 7A und Kratos MS 50. – Elementaranalysen: Heraeus CHN-Rapid Elementaranalysator. – Säulenchromatographie: Kieselgel (Fa. Merck, Typ 60, Korngröße 0.063–0.200 mm), Petroletherfraktion (PE) 40–60°C.

*cis*-Tetracarbonyl[methoxy(2-methoxyphenyl)carben](1,1,3,3-tetramethylbutylisocyanid)chrom(0) (**4a**): Eine Lösung von 2.11 g (6.71 mmol) Carbenkomplex **2** in 40 ml Acetonitril wird bei 0°C unter Rühren mit 1.52 ml (8.73 mmol, 1.3 Äquiv. bez. auf **2**) Isonitril **3a** versetzt. Nach 15 min wird das Lösungsmittel bei 0°C im Hochvakuum entfernt; die anschließende säulenchromatographi-

sche Aufarbeitung [PE/Et<sub>2</sub>O (3:1); -20°C] liefert 2.06 g (4.54 mmol, 68% bez. auf **2**) des Produktes **4a** als dunkelroten Feststoff. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 500 MHz): δ = 7.27 (t, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1H; 4-H), 7.04 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H; 6-H), 7.02 (t, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H; 5-H), 6.86 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H; 3-H), 4.23 (s, br, 3H; OCH<sub>3</sub>Carben), 3.81 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>Ar), 1.59 (s, 6H; 2CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 2H; CH<sub>2</sub>), 1.07 (s, 9H; 3CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 125 MHz): δ = 356.6 (Cr=C), 232.0 (*trans*-Carben-CO), 223.6 (*trans*-Isonitril-CO), 220.3 (*cis*-CO), 166.0 (C<sub>Isom</sub>), 150.4 (C-2), 143.9 (C-1), 130.0 (C-4), 123.4 (C-6), 121.2 (C-5), 112.2 (C-3), 65.5 (OCH<sub>3</sub>Carben), 60.4 (C-1'), 56.1 (OCH<sub>3</sub>Ar), 54.5 (C-2'), 32.4 (C-3'), 32.0 (1'-CH<sub>3</sub>), 31.5 (C-4'). – IR (PE): ν = 2126 (m) [v(C≡N)]; 2015 (s), 1945 (vs), 1930 (vs) [v(C≡O)] cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV), m/z (%): 453 (6) [M<sup>+</sup>], 341 (85) [M<sup>+</sup> - 4 CO], 202 (100) [Cr-Carbenligand<sup>+</sup>], 57 (68) [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 52 (71) [Cr<sup>+</sup>]. – C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>CrNO<sub>6</sub> (453.5): ber. C 58.27, H 6.00, N 3.09; gef. C 58.74, H 6.11, N 2.96.

*cis*-Tetracarbonyl(2,6-dimethylphenylisocyanid)/methoxy(2-methoxyphenyl)carben-C, O/ chrom(0) (**4b**): Eine Lösung von 2.46 g (7.83 mmol) Carbenkomplex **2** in 40 ml Acetonitril wird unter kräftigem Rühren mit 1.32 g (10.0 mmol, 1.3 Äquiv. bez. auf **2**) Isonitril **3b** versetzt. Nach 45 min wird das Lösungsmittel bei 0°C im Hochvakuum entfernt; die folgende säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel [PE/Et<sub>2</sub>O (3:1); -20°C] ergibt 2.35 g (5.25 mmol, 67% bez. auf **2**) Komplex **4b** in hellroten Kristallen. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 500 MHz): δ = 7.24 (m, 1H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.15 (m, 3H; C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.99 (m, 2H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.90 (m, 1H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.24 (s, br, 3H; OCH<sub>3</sub>Carben), 3.71 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>Ar), 2.35 (s, 6H; CH<sub>3</sub>Ar). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 125 MHz): δ = 356.45 (Cr=C), 230.71 (*trans*-Carben-CO), 222.72 (*trans*-Isonitril-CO), 219.80 (*cis*-CO), 181.73 (C<sub>Isom</sub>), 149.82 (C-2), 142.51 (C-1), 135.06 (C-2',6'), 129.90 (C-4), 128.86 (C-1'), 128.66 (C-3',5'), 128.29 (C-4'), 122.86 (C-6), 121.03 (C-5), 111.75 (C-3), 65.21 (br, OCH<sub>3</sub>Carben), 55.69 (OCH<sub>3</sub>Ar), 18.60 (CH<sub>3</sub>Ar). – IR (PE): ν = 2104 (m) [v(C≡N)]; 2012 (s), 1952 (s), 1935 (vs) [v(C≡O)] cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV), m/z (%): 445 (10) [M<sup>+</sup>], 333 (27) [M<sup>+</sup> - 4 CO], 314 (39) [M<sup>+</sup> - Isonitrilligand], 202 (97) [Cr-Carbenligand<sup>+</sup>], 183 (94) [Cr-Isonitrilligand<sup>+</sup>], 52 (100) [Cr<sup>+</sup>]. – C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>CrNO<sub>6</sub> (445.4): ber. C 59.33, H 4.30, N 3.14; gef. C 59.29, H 4.12, N 2.95.

*fac*-Tricarbonyl/methoxy(2-methoxyphenyl)carben-C, O/ (1,1,3,3-tetramethylbutylisocyanid)chrom(0) (**5a**): Eine Lösung von 900 mg (1.98 mmol) Isonitrilcarben-Komplex **4a** in 70 ml Toluol wird 45 min auf 80°C erwärmt. Während der Reaktion wird ein kontinuierlicher Inertgasstrom durch die Lösung geleitet, um das freiwerdende Kohlenmonoxid zu entfernen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abkondensiert; die folgende säulenchromatographische Reinigung [PE/Et<sub>2</sub>O (3:1); -20°C] ergibt 760 mg (1.79 mmol, 91% bez. auf **4a**) des Produktes **5a** als *E/Z*-Isomergemisch im Verhältnis 4:1 (Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) in orangefarbenen Kristallen. – (E)-**5a**: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 400 MHz): δ = 7.67 (dd, <sup>3</sup>J = 7.92, <sup>4</sup>J = 1.47 Hz, 1H; 3-H), 6.89 (td, <sup>3</sup>J = 7.82, <sup>4</sup>J = 1.50 Hz, 1H; 4-H), 6.78 (t, <sup>3</sup>J = 7.53 Hz, 1H; 5-H), 6.25 (d, <sup>3</sup>J = 8.61 Hz, 1H; 6-H), 4.91 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>Carben), 3.56 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>Ar), 1.06 (s, 2H; 2'-H<sub>2</sub>), 0.95 und 0.96 (2s, 6H; 1'-CH<sub>3</sub>), 0.84 (s, 9H; CH<sub>3</sub>-4'). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 100 MHz): δ = 329.83 (Cr=C), 239.27 (*trans*-Carben-CO), 237.98 (*trans*-Isonitril-CO), 222.51 (*cis*-CO), 168.05 (br, C<sub>Isom</sub>), 165.22 (C-2), 134.21 (C-1), 131.50 (C-4), 122.13 (C-6), 117.34 (C-5), 110.66 (C-3), 67.14 (OCH<sub>3</sub>Carben), 64.05 (OCH<sub>3</sub>Ar), 59.42 (C-1'), 53.98 (C-2'), 31.91 (C-3'), 31.80 und 31.83 (1'-CH<sub>3</sub>), 31.25 (C-4'). – (Z)-**5a**: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 400 MHz): δ = 7.40 (dd, <sup>3</sup>J = 7.62, <sup>4</sup>J = 1.56 Hz, 1H; 3-H), 6.84 (m, 1H, 4-H), 6.65 (t, <sup>3</sup>J = 7.53 Hz, 1H; 5-H), 6.03 (d, <sup>3</sup>J = 8.61 Hz, 1H; 6-H), 4.53 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>Carben), 3.23 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>Ar), 1.06 (s, 2H; 2'-H<sub>2</sub>), 0.95 und 0.96 (2s, 6H; 1'-CH<sub>3</sub>), 0.84

(s, 9H; CH<sub>3</sub>-4'). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 100 MHz): δ = 335.17 (Cr=C), 237.98 (*trans*-Isonitril-CO), 232.47 (*trans*-Carben-CO), 215.14 (*cis*-CO), 168.05 (br, C<sub>Isom</sub>), 165.89 (C-2), 134.31 (C-1), 133.29 (C-4), 122.43 (C-6), 118.44 (C-5), 111.42 (C-3), 68.22 (OCH<sub>3</sub>Carben), 64.84 (OCH<sub>3</sub>Ar), 59.42 (C-1'), 53.98 (C-2'), 31.91 (C-3'), 31.80 und 31.83 (1'-CH<sub>3</sub>), 31.25 (C-4'). – IR (PE): ν = 2114 (w) [v(C≡N)]; 1956 (vs), 1904 (s), 1842 (s) [v(C≡O)] cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV), m/z (%): 453 (6) [M<sup>+</sup>], 341 (85) [M<sup>+</sup> - 4 CO], 202 (100) [Cr-Carbenligand<sup>+</sup>], 57 (68) [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 52 (71) [Cr<sup>+</sup>]. – C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>CrNO<sub>5</sub>: ber. 425.1294, gef. 425.1293 (HR-MS). – C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>CrNO<sub>5</sub> (425.5): ber. C 59.29, H 6.40, N 3.29; gef. C 59.19, H 6.30, N 3.24.

*fac*-Tricarbonyl/(2,6-dimethylphenylisocyanid)/methoxy(2-methoxyphenyl)carben-C, O/ chrom(0) (**5b**): Eine Lösung von 950 mg (2.13 mmol) Isonitrilcarben-Komplex **4b** in 70 ml Toluol wird 1.5 h auf 85°C erwärmt. Während der Reaktion wird ein kontinuierlicher Inertgasstrom durch die Lösung geleitet, um das freiwerdende Kohlenmonoxid auszutreiben. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum erfolgt säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel [PE/Et<sub>2</sub>O (3:1); -20°C]. Man erhält als dunkelroten Feststoff 840 mg (2.01 mmol, 94% bez. auf **4b**) des Titelkomplexes **5b** als *E/Z*-Isomergemisch im Verhältnis 6:1 (Lösungsmittel: [D<sub>6</sub>]Aceton). – (E)-**5b**: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 400 MHz): δ = 7.60–7.57 (m, 1H; CH<sub>Ar</sub>), 7.48–7.43 (m, 1H; CH<sub>Ar</sub>), 7.29–7.26 (m, 1H; CH<sub>Ar</sub>), 7.18–7.06 (m, 4H; CH<sub>Ar</sub>), 4.92 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>Carben), 4.39 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>Ar), 2.24 (s, 6H; CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 100 MHz): δ = 332.40 (Cr=C), 237.63 (*trans*-Carben-CO), 237.12 (*trans*-Isonitril-CO), 221.65 (*cis*-CO), 181.25 (br, C<sub>Isom</sub>), 166.03 (C-2), 135.57 (C-1), 135.10 (C-2',6'); 133.36 (C-4), 128.77 (C-3',4',5'), 128.48 (C-1'), 122.51 (C-6), 117.58 (C-5), 111.91 (C-3), 67.66 (OCH<sub>3</sub>Carben), 65.39 (OCH<sub>3</sub>Ar), 18.65 (CH<sub>3</sub>). – (Z)-**5b**: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 400 MHz): δ = 7.63–7.61 (m, 1H; CH<sub>Ar</sub>), 7.48–7.43 (m, 1H; CH<sub>Ar</sub>), 7.37–7.35 (m, 1H; CH<sub>Ar</sub>), 7.18–7.06 (m, 4H; CH<sub>Ar</sub>), 4.78 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>Carben), 4.41 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>Ar), 2.24 (s, 6H; CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 100 MHz): δ = 336.00 (Cr=C), 237.12 (*trans*-Isonitril-CO), 232.47 (*trans*-Carben-CO), 214.90 (*cis*-CO), 181.25 (br, C<sub>Isom</sub>), 166.76 (C-2), 134.20 (C-1), 134.05 (C-2',6'), 133.09 (C-4), 128.77 (C-3',4',5'), 128.48 (C-1'), 122.95 (C-6), 118.56 (C-5), 112.64 (C-3), 68.78 (OCH<sub>3</sub>Carben), 66.40 (OCH<sub>3</sub>Ar), 18.70 (CH<sub>3</sub>). – IR (PE): ν = 2083 (w) [v(C≡N)]; 1954 (vs), 1911 (s), 1851 (s) [v(C≡O)] cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV), m/z (%): 417 (M<sup>+</sup>), 389 [M<sup>+</sup> - CO], 361 [M<sup>+</sup> - 2 CO], 333 [M<sup>+</sup> - 3 CO], 183 [Cr-Isonitrilligand<sup>+</sup>], 52 [Cr<sup>+</sup>]. – C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>CrNO<sub>5</sub>: ber. 417.0668, gef. 417.0682 (HR-MS).

Dicarbonyl[3a-7a- $\eta^6$ -(1,2-diethyl-3,4-dimethoxyinden)](1,1,3-tetramethylbutylisocyanid)chrom(0) (**6a**): Eine Lösung von 400 mg (0.94 mmol) Chelatcarben-Komplex **5a** in 20 ml Toluol wird mit 0.16 ml (1.41 mmol, 1.5 Äquiv. bez. auf **5a**) 3-Hexin versetzt und 3 h auf 70°C erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, und nach der Säulenchromatographie an Kieselgel [PE/Et<sub>2</sub>O (3:1); -20°C] werden 220 mg (0.46 mmol, 48% bez. auf **5a**) des Cyclisierungsproduktes **6a** als orangefarbener Feststoff erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 300 MHz): δ = 5.18 (d, <sup>3</sup>J = 5.82 Hz, 1H; 7-H), 5.09 (d, <sup>3</sup>J = 6.49 Hz, 1H; 5-H), 5.00 (t, <sup>3</sup>J = 6.25 Hz, 1H; 6-H), 3.80 und 3.73 (2s, 6H; 3,4-OCH<sub>3</sub>), 3.24 (m<sub>c</sub>, 1H; 1-H), 2.50 (m<sub>c</sub>, 1H; 2-CHH-CH<sub>3</sub>), 2.10 (m<sub>c</sub>, 1H; 2-CHH-CH<sub>3</sub>), 1.93 (m<sub>c</sub>, 1H; 1-CHH-CH<sub>3</sub>), 1.68 (m<sub>c</sub>, 1H; 1-CHH-CH<sub>3</sub>), 1.50 (s, 2H; 2'-H<sub>2</sub>), 1.39 (s, 6H; 1'-CH<sub>3</sub>), 1.22 (t, <sup>3</sup>J = 7.44 Hz, 3H; 2-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.04 (m<sub>c</sub>, 3H; 1-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.01 (s, 9H; CH<sub>3</sub>-4'). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 75 MHz): δ = 240.50 und 240.45 (CO), 191.30 (C<sub>Isom</sub>), 151.08 (C-3), 135.20, 127.71, 116.28 (C-3a,4,7a), 98.24 (C-2), 87.32 (C-6), 86.79 (C-7), 75.47 (C-5), 61.12 (3-OCH<sub>3</sub>), 59.92 (C-1'), 56.94 (4-OCH<sub>3</sub>), 55.16 (C-2'),

47.51 (C-1), 32.84 (1'-CH<sub>3</sub>), 32.27 (C-3'), 31.59 (C-4'), 26.78 (2-CH<sub>2</sub>), 18.56 (1-CH<sub>2</sub>), 14.26 (2-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.84 (1-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – IR (PE):  $\tilde{\nu}$  = 2050 (w) [v(C≡N)]; 1905 (vs), 1860 (s) [v(C≡O)] cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV), *m/z* (%): 232 (26) [M<sup>+</sup> – (CO)<sub>2</sub>Cr(CNR)], 203 (100) [M<sup>+</sup> – (CO)<sub>2</sub>Cr(CNR) – CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>].

*Dicarbonyl[3a-7a- $\eta^6$ -(1,2-diethyl-3,4-dimethoxyinden)](2,6-di-methylphenylisocyanid)chrom(0) (6b):* Eine Lösung von 860 mg (2.06 mmol) Chelatcarben-Komplex **5b** in 50 ml Toluol wird mit 0.30 ml (2.64 mmol, 1.3 Äquiv. bez. auf **5b**) 3-Hexin versetzt und 45 min auf 70°C erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert; nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel [PE/Et<sub>2</sub>O (3:1); –20°C] fallen 660 mg (1.40 mmol, 68% bez. auf **5b**) des Komplexes **6b** in orangefarbenen Kristallen an. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  = 6.99 (d, <sup>3</sup>J = 7.25 Hz, 2H; 3',5'-H), 6.93 (t, <sup>3</sup>J = 7.40 Hz, 1H; 4'-H), 5.29 (d, <sup>3</sup>J = 6.10 Hz, 1H; 7-H), 5.13 (t, <sup>3</sup>J = 6.35 Hz, 1H; 6-H), 5.05 (d, <sup>3</sup>J = 6.65 Hz, 1H; 5-H), 3.86 und 3.81 (2 s, 6H; 3,4-OCH<sub>3</sub>), 3.26 (dd, <sup>3</sup>J = 5.50, <sup>3</sup>J = 8.80 Hz, 1H; 1-H), 2.57 (m, 1H; 2-CHH-CH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 6H; CH<sub>3</sub>Ar), 2.09 (m, 1H, 2-CHH-CH<sub>3</sub>), 1.95 (m, 1H; 1-CHH-CH<sub>3</sub>), 1.70 (m, 1H; 1-CHH-CH<sub>3</sub>), 1.26 (t, <sup>3</sup>J = 7.50 Hz, 3H, 2-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.05 (t, <sup>3</sup>J = 7.55 Hz, 3H; 1-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  = 238.20 und 238.17 (CO), 202.92 (C<sub>I</sub>sonitril), 149.41 (C-3), 135.79 (C-1'), 133.97 (C-3',5'), 133.50 (C-4'), 127.44 (C-2',6'), 130.05, 125.03, 116.79 (C-3a,4,7a), 98.61 (C-2), 87.40 (C-6), 86.61 (C-7), 75.28 (C-5), 60.95 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.39 (4-OCH<sub>3</sub>), 46.84 (C-1), 25.76 (2-CH<sub>2</sub>), 18.93 (CH<sub>3</sub>Ar), 17.87 (1-CH<sub>2</sub>), 13.65 (2-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.41 (1-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – IR (PE):  $\tilde{\nu}$  = 2033 (w) [v(C≡N)]; 1904 (vs), 1869 (s) [v(C≡O)] cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV), *m/z* (%): 471 (22) [M<sup>+</sup>], 415 (100) [M<sup>+</sup> – 2 CO], 284 (54) [M<sup>+</sup> – 2 CO – CNR], 232 (21) [M<sup>+</sup> – (CO)<sub>2</sub>Cr(CNR)], 131 (29) [CNR<sup>+</sup>], 52 (81) [Cr<sup>+</sup>], 28 (36) [CO<sup>+</sup>].

C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>CrNO<sub>4</sub> (471.5): ber. C 66.23, H 6.20, N 2.97; gef. C 66.32, H 6.43, N 2.73.

- [1] LXI. Mitteilung: J. Christoffers, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 157, voranstehend.
- [2] [2a] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587. – [2b] R. Aumann in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1989**, S. 211. – [2c] L. S. Hegedus, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 691. – [2d] W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Chemistry* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, New York, **1991**, Bd. 5, S. 1065.
- [3] [3a] E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1273. – [3b] K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1356.
- [4] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 644.
- [5] M. A. Mc Guire, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *104*, 5538.
- [6] [6a] K. H. Dötz, D. Grotjahn, K. Harms, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1384. – [6b] D. B. Grotjahn, F. E. K. Kroll, T. Schäfer, K. Harms, K. H. Dötz, *Organometallics* **1992**, *11*, 298.
- [7] E. O. Fischer, A. Maasböhl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.
- [8] [8a] R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 954. – [8b] C. G. Kreiter, R. Aumann, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1223. – [8c] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 952. – [8d] R. Aumann, E. Kuckert, H. Heinen, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 978. – [8e] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2289. – [8f] R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 223.
- [9] D. B. Grotjahn, K. H. Dötz, *Synlett* **1991**, 382.
- [10] A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5915.
- [11] [11a] P. Hofmann, M. Hämerle, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 908. – [11b] P. Hofmann, M. Hämerle, G. Unfried, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 769.

[336/94]