

und eingeengt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Silicagel gereinigt, und die Hauptfraktion gab 56.6 mg (52 % Ausbeute) **10b** mit einer Diastereoselektivität von größer 99 %. Eine kleine Menge (<3 %) des entsprechenden Sulfoxids wurde ebenfalls isoliert. **10b**: weißer Feststoff; Schmp. 62–63 °C; ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 2.34 (s, 3H; Me), 3.45 (s, 3H; OMe), 3.55 (dd, *J* = 9.8, 6.4 Hz, 1H; CHHOMe), 3.69 (dd, *J* = 9.8, 6.4 Hz, 1H, CHHOMe), 4.12 (m, 1H; CHN), 5.38 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H; CHO), 6.96–8.64 (m, 18H; Ar); ¹³C-NMR (67.8 MHz, CDCl₃): δ = 21.3, 59.4 (CH₂O), 73.8 (OMe), 75.0 (CHN) 83.7 (CHO), 125.3, 126.2, 127.8, 128.2, 128.3, 128.7, 128.9, 129.2, 130.2, 131.2, 131.5, 132.4, 139.3, 139.8, 141.3, 141.7, 160.4 (C=N).

Eingegangen am 4. November 1998 [Z12618]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1288–1289

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • Chirale Auxiliare • Chloramin T • Imidierungen • Sulfimide

- [1] a) H. Takada, Y. Nishibayashi, K. Ohe, S. Uemura, *Chem. Commun.* **1996**, 931; b) H. Takada, Y. Nishibayashi, K. Ohe, S. Uemura, C. P. Baird, T. J. Sparey, P. C. Taylor, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6512; c) H. Takada, Y. Nishibayashi, K. Ohe, S. Uemura, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, 120–121, 363.
- [2] Y. Miyake, H. Takada, K. Ohe, S. Uemura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1998**, 2373.
- [3] H. Takada, M. Oda, Y. Miyake, K. Ohe, S. Uemura, *Chem. Commun.* **1998**, 1557.
- [4] Y. Yamada, T. Yamamoto, M. Okawara, *Chem. Lett.* **1975**, 361.
- [5] a) J. F. Bower, C. J. Martin, D. J. Rawson, A. M. Z. Slawin, J. M. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1996**, 333; b) J. F. Bower, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7111.
- [6] a) J. V. Allen, J. F. Bower, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 1895; b) J. M. J. Williams, *Synlett* **1996**, 705.
- [7] Chloramin T-Trihydrat ist kommerziell erhältlich und wesentlich preiswerter als TsN=IPh.
- [8] Toluol war für die katalytische asymmetrische Imidierung von organischen Sulfiden mit TsN=IPh das Lösungsmittel der Wahl.^[1]
- [9] a) J. Day, D. J. Cram *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4398; b) D. J. Cram, J. Day, D. R. Rayner, D. M. von Schrititz, D. J. Duchamp, D. C. Garwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 7369.
- [10] K. Tsujihara, N. Furukawa, K. Oae, S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, 42, 2631.
- [11] Chloramin T ist gegenüber Alkenen ein starkes, Cl⁺-lieferndes Reagens: B. Damin, J. Garapon, B. Sillion, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 6985; B. Damin, J. Garapon, B. Sillion, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 362.
- [12] P. S. Aujla, C. P. Baird, P. C. Talyor, H. Mauger, Y. Vallée, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7453.
- [13] T. Yoshimura, T. Omata, N. Furukawa, S. Oae, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1728.
- [14] Für die gleiche Alkylierung mit dem entsprechenden Sulfoxid wurde eine Enantioselektivität von 88 % *ee* beschrieben.^[6]

Hochsubstituierte Spiro[4.4]nonatriene aus einem β-aminosubstituierten α,β-ungesättigten Fischer-Carbenkomplex und drei Molekülen eines Arylalkins**

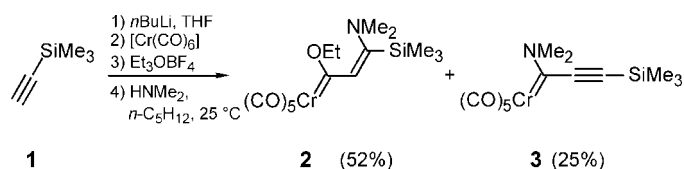
Heiko Schirmer, Michael Duetsch, Frank Stein, Thomas Labahn, Burkhard Knieriem und Armin de Meijere*

Professor Klaus Kühlein zum 60. Geburtstag gewidmet

α,β-Ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe haben sich in den letzten Jahren als wertvolle funktionelle Bausteine für die Organische Chemie erwiesen.^[1] Vor allem β-aminosubstituierte Alkenylcarbenkomplexe zeigen je nach Art der Substituenten und Reaktionsbedingungen ein ausgesprochen vielfältiges Reaktionsverhalten.^[2] Diese Komplexe sind sehr einfach aus Alkynylcarbenkomplexen durch 1,4-Addition von Aminen an die 1-Metalla-1-en-3-ine zugänglich^[3] und gehen unter anderem mit Alkinen formale [3+2]-,^[4] [2+2+1]-^[5] und [4+2]-Cycloadditionen^[4c, 6] ein. Am Alkenylterminus sterisch anspruchsvoll substituierte und daher in der Regel (*Z*)-konfigurierte (3-Dimethylaminoalkenyliden)chrom-Komplexe reagieren dagegen bevorzugt unter aufeinanderfolgender Insertion von zwei Alkineneinheiten und Kohlenmonoxid und sich erst dann anschließender Cyclisierung, d. h., sie liefern unter formaler [3+4+1]-Cycloaddition in zum Teil hohen Ausbeuten Cyclopenta[*b*]pyrane.^[7] Obwohl ebenfalls sterisch anspruchsvoll substituiert und auch (*Z*)-konfiguriert, reagiert der trimethylsilylsubstituierte Komplex **2** in einer bisher nicht beobachteten Weise unter formaler Insertion von drei Alkineneinheiten.^[8a]

(3-Dimethylamino-1-ethoxy-3-trimethylsilylallyliden)pentacarbonylchrom **2** läßt sich nach dem bewährten Verfahren herstellen, allerdings entsteht in Diethylether ein 0.9:1-Gemisch aus **2** und **3** in mäßiger Ausbeute (27 + 30 %).^[3b, 8, 9] Die beste Ausbeute an **2** (52 % neben 25 % **3**) wird erhalten, wenn man die Addition von Dimethylamin an den aus Trimethylsilylethin **1** nach einer verbesserten Methode^[4c, d] hergestellten Alkynylkomplex im Eintopfverfahren in Pentan^[9] bei Raumtemperatur durchführt (Schema 1).

Beim Erhitzen des Komplexes **2** mit sechs Äquivalenten (optimiert, zweifacher Überschuß) Phenylethin in THF bei

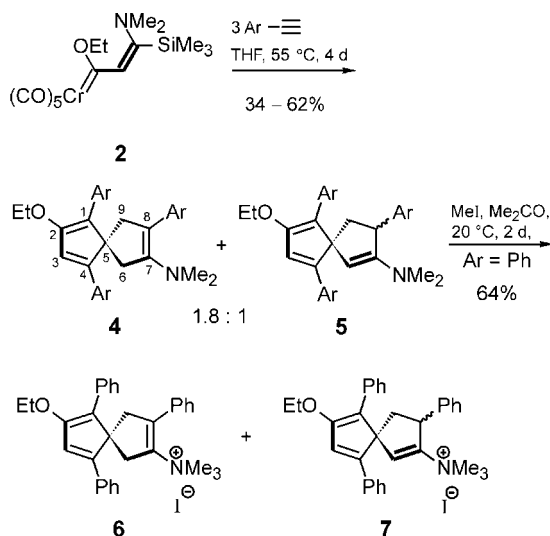


Schema 1. Synthese von **2** aus Trimethylsilylethin **1** im Eintopfverfahren.

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. H. Schirmer, Dr. M. Duetsch, Dr. F. Stein, Dipl.-Chem. T. Labahn, Dr. B. Knieriem
Institute für Organische und Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 2–4, D-37077 Göttingen
Fax: (+49) 551-39-9475
E-mail: amejier1@uni-goettingen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von den Firmen BASF, Bayer, Degussa und Hoechst (Chemikalien) unterstützt.

55 °C (vollständiger Umsatz von **2** nach 4 d laut DC) erhielt man nach säulenchromatographischer Reinigung einen in Lösung stark fluoreszierenden, gelben Feststoff (Schema 2). ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren deuteten darauf hin, daß es sich hierbei um ein Gemisch aus drei isomeren Verbindungen



Schema 2. Synthese von **4** und **5** und deren Umwandlung (Ar = Ph) in die quartären Ammoniumsalze **6** und **7**.

(Verhältnis 3,6:1:1) handelte, von denen keine eine Trimethylsilylgruppe enthielt. Unter der Voraussetzung, daß der höchstgelegene Peak im Massenspektrum des Gemisches bei *m/z* 433 dem Molekülionenpeak entsprach, war bei dieser Reaktion in einer Ausbeute von 62% eine Verbindung aus dem protodesilylierten Carbenliganden und drei Molekülen Phenylethin ohne Carbonylininsertion entstanden.

Allerdings gelang es auch durch wiederholte Säulenchromatographie nicht, die drei Isomere zu trennen, und auch nicht, aus den NMR-Spektren des Gemisches auf die richtigen Strukturen zu schließen. Alle Kristallisationsversuche scheiterten, da sich das Substanzgemisch selbst in wenig Pentan komplett löste und beim langsamen Eindampfen rasch zersetzte. Zur Erhöhung der Polarität aller Isomere an ihren Dimethylaminogruppen behandelte man das Gemisch in Aceton bei Raumtemperatur mit Iodmethan. Das nach 2 d in 64% Ausbeute erhaltene Gemisch aus den drei isomeren quartären Ammoniumiodiden war in Lösung erheblich stabiler (Schema 2). Es löste sich schlecht in Ethanol, aber hervorragend in Aceton, und so konnten aus einer Lösung des Gemisches in Ethanol/Aceton durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels Einkristalle gewonnen werden. Einer Röntgenstrukturanalyse zufolge bestanden diese aus dem quartären Ammoniumiodid **6** von 7-Dimethylamino-2-ethoxy-1,4,8-triphenylspiro[4.4]nona-1,3,7-trien **4a**.^[10] Ein NMR-Spektrum der Einkristalle ergab, daß es sich hierbei um das Hauptisomer in der Mischung handelte (Abbildung 1).

Die endgültige Aufklärung auch der anderen Isomere des Gemisches der Produkte aus **2** und Phenylethin gelang durch hochauflösende 2D-NMR-Korrelationsexperimente.^[11] Demnach handelt es sich bei den beiden Nebenisomeren um ein 1:1-Diastereomergemisch des Spiro[4.4]nona-1,3,6-triens

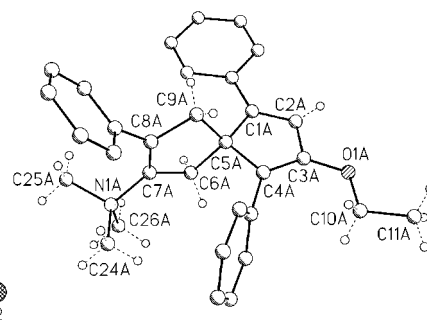


Abbildung 1. Struktur des quartären Ammoniumiodids **6** im Kristall.^[10] Die Wasserstoffatome sowie die Numerierung an den Phenylringen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

5a. Die Vermutung, daß die Isomere **4** und **5** im dynamischen Gleichgewicht vorliegen, bestätigte sich nicht. Bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene ¹H-NMR-Spektren zeigten keinerlei Veränderungen der charakteristischen Signallintensitäten.

Um die Anwendungsbreite dieser neuen Reaktion auszuloten, wurde **2** mit einer Reihe von Alkinen umgesetzt. Dabei zeigte sich, daß lediglich Arylethine Spiro[4.4]nonatriene **4** und **5** liefern. Die Isomerenverhältnisse der dabei erhaltenen Produkte variieren je nach Substitutionstyp des eingesetzten Arylethins (Tabelle 1). Terminale Alkine wie 1-Pentin und

Tabelle 1. Bildung der Spiro[4.4]nonatriene **4** und **5** aus **2** und drei Äquivalenten Arylethin.

	Ar	Ausb. 4 + 5 [%]	4 : 5
a	C ₆ H ₅	62	1,8:1
b	C ₆ H ₄ -4-C ₆ H ₅	34	4,5:1
c	C ₆ H ₄ -4-OMe	37	2,5:1
d	C ₆ H ₃ -3,5-(Me) ₂	48	1,6:1

interne Alkine wie 2-Butin reagieren in bekannter Weise^[2, 4] zu entsprechend substituierten Cyclopentadienen.^[12]

Die auffallend intensive Fluoreszenz dieser Spiro[4.4]nonatriene muß auf den durchkonjugierten Diarylcyclopentadien-Teil in **4** und **5** zurückgehen. Im UV-Spektrum zeigte das Gemisch der (3,5-Dimethylphenyl)-substituierten Isomere **4d/5d** (1,6:1) ein Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{max}} = 237$ nm (Isooctan) mit $\epsilon_{\text{max}} = 29500$. Das Maximum im Fluoreszenzspektrum lag bei $\lambda_{\text{max}} = 480$ nm (Isooctan), und die relative Fluoreszenz-Quantenausbeute wurde zu 46% bestimmt.

Alle bisherigen Spekulationen über den Bildungsmechanismus dieser neuen Cocyclisierungsprodukte von Arylethinen mit dem Allylidenchrom-Komplex **2** sind wenig einleuchtend. Besonders ungewöhnlich ist, daß die ursprüngliche Konnektivität des Carbenliganden in **2** in den Produkten **4** und **5** aufgehoben ist (Schema 2). In allen bisher bekannten Produkten aus β -dialkylaminosubstituierten α,β -ungesättigten Carbenchrom-Komplexen bleibt dagegen die ursprüngliche Konnektivität erhalten.^[2] Versuche, das Dunkel um den Mechanismus durch Einbau von terminal oder intern ¹³C-markierten Phenylethinen zu erhellen, sind im Gange. Die hier erstmals beschriebene mögliche Dreifachinsertion^[13] eines Alkins in einen Alkenylcarbenchrom-Komplex bereichert ein weiteres Mal die ohnehin breite Produktpalette der

aus α,β -ungesättigten Fischer-Carbenkomplexen selektiv erhältlichen formalen Cycloaddukte.

Eingegangen am 24. September 1998 [Z12451]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1285–1287

Stichwörter: Alkine • Carbenkomplexe • Insertionen • Spiroverbindungen

- [1] a) W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, New York, **1991**, S. 1065–1127; b) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573–594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 587–608.
- [2] A. de Meijere, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 61–72.
- [3] In Ausnahmefällen können 1,4-Addition und 1,2-Addition mit nachfolgender Eliminierung konkurrieren: a) E. O. Fischer, H. J. Kalder, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 131, 57–64; b) M. Duetsch, F. Stein, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2051–2065; c) F. Stein, M. Duetsch, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. de Meijere, *Organometallics* **1993**, 12, 2556–2564.
- [4] a) M. Duetsch, R. Lackmann, F. Stein, A. de Meijere, *Synlett* **1991**, 324–326; b) B. L. Flynn, F. J. Funke, C. C. Silveira, A. de Meijere, *Synlett* **1995**, 1007–1010; c) H. Schirmer, Diplomarbeit, Universität Göttingen, **1996**; d) H. Schirmer, F. J. Funke, S. Müller, M. Noltemeyer, B. L. Flynn, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.*, eingereicht; e) F. Stein, M. Duetsch, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Synlett* **1993**, 486–488; f) zu [3+2]-Cycloadditionen von Alkynylcarbenkomplexen an Enamine siehe: A. G. Meyer, R. Aumann, R. Fröhlich, *Synlett* **1995**, 1011–1013.
- [5] a) M. Duetsch, S. Vidoni, F. Stein, F. Funke, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1679–1680; b) B. L. Flynn, F. J. Funke, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Tetrahedron* **1995**, 51, 11141–11148; c) B. L. Flynn, C. C. Silveira, A. de Meijere, *Synlett* **1995**, 812–814.
- [6] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2765–2772.
- [7] F. Stein, M. Duetsch, R. Lackmann, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1669–1671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1658–1660.
- [8] a) M. Duetsch, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **1990**; b) A. Rahm, W. D. Wulff, *Organometallics* **1993**, 12, 597–599.
- [9] Die Verhältnisse von **2** zu **3** korrelieren gut mit den E_T -Werten für die Polarität der Lösungsmittel: C. Reichardt, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 119–131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 98–110. Je unpolarer das Lösungsmittel, umso größer ist das Verhältnis **2:3**.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **6** ($C_{32}H_{34}INO + C_2H_6O$): $Z=2$, $M_r=621.57$, Kristallabmessungen: $0.6 \times 0.6 \times 0.5$ mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a=988.95(14)$, $b=1589.04(10)$, $c=1033.17(18)$ pm, $\alpha=103.842(5)^\circ$, $\beta=96.126(10)^\circ$, $\gamma=97.561(10)^\circ$, $V=3.0435(5)$ nm³, $\rho_{\text{ber.}}=1.357$ Mg m⁻³, $F(000)=1280$, $\lambda=71.073$ pm, $T=133(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha)=1.082$ mm⁻¹, $2.10 \leq 2\theta \leq 22.50^\circ$; von den 30634 gesammelten Reflexen sind 7953 unabhängig und wurden zur Strukturverfeinerung von 729 Parametern mit Hilfe von 73 Restraints verwendet. Die R -Werte sind $R1=0.0445$ ($I > 2\sigma(I)$) und $wR2=0.1099$ (sämtliche Daten); min./max. Restelektronendichte: $-725/1323$ e nm⁻³. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer mit einem Siemens-CCD-Flächendetektor gesammelt. Die Intensitäten wurden mit ϕ - und ω -Scans aufgenommen. Die Integration der Daten wurde mit dem Programm SAINT ausgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90/97)^[14] und nach dem Kleinst-Fehler-quadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden.^[14] Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und in die Verfeinerung einbezogen. Alle Fehlordenungen konnten mit Hilfe von Abstands- und ADP-Restraints aufgelöst und anisotrop verfeinert werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-410149“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] Spektroskopische Daten der Verbindungen **4** und **5**: IR (KBr): $\tilde{\nu}=3053$ cm⁻¹ (C–H), 2976 (C–H), 2850 (C–H), 2790, 1609 (C=C), 1595 (C=C), 1494, 1442, 1375, 1191, 1142, 1047, 999, 910, 846, 771, 697. **4**: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta=1.47$ (t, ³J=6.9 Hz, 3H; OCH₂CH₃), 2.65 (s, 6H; N(CH₃)₂), 2.96 (AB, dd, ²J=17.1, ⁴J=2.4 Hz, 1H; 9-H), 3.03 (AB, dd, ²J=17.1, ⁴J=2.4 Hz, 1H; 9-H), 3.09 (AB, dd, ²J=17.1, ⁴J=2.4 Hz, 1H; 6-H), 3.18 (AB, dd, ²J=17.1, ⁴J=2.4 Hz, 1H; 6-H), 4.24 (q, ³J=6.9 Hz, 1H; OCH₂CH₃), 4.25 (q, ³J=6.9 Hz, 1H; OCH₂CH₃), 6.95 (s, 1H; 3-H), 7.28–7.34 (m, 9H; Ph), 7.42 (dd, ²J=7.6, ⁴J=0.7 Hz, 2H; Ph), 7.66 (dd, ²J=7.6, ⁴J=0.7 Hz, 2H; Ph), 7.90 (dd, ²J=7.6, ⁴J=0.7 Hz, 2H; Ph); ¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta=15.59$ (+, OCH₂CH₃), 42.30 (–, C-9), 42.57 (+, N(CH₃)₂), 44.55 (–, C-6), 53.11 (C_{quart}, C-5), 65.97 (–, OCH₂CH₃), 112.59 (C_{quart}, C-4), 119.46 (+, C-3), 124.70, 125.20, 125.59, 125.97, 127.20, 127.74, 127.98, 128.32, 128.69 (+, Ph), 134.01, 134.83, 138.97 (C_{quart}, Ph), 144.89 (C_{quart}, C-8), 147.04 (C_{quart}, C-1), 154.48 (C_{quart}, C-7), 156.37 (C_{quart}, C-2). – **5** (1:1-Diastereomergemisch): ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta=1.25$ und 1.23 (t, ³J=6.9 Hz, 3H; OCH₂CH₃), 2.09 und 2.12 (AB, dd, ²J=13.5, ³J=2.4 Hz, 1H; 9-H), 2.37 und 2.38 (AB, dd, ²J=13.5, ³J=8.5 Hz, 1H; 9-H), 2.48 und 2.52 (s, 6H; N(CH₃)₂), 3.40 und 3.61 (dt, ³J=8.5, ⁴J=1.4 Hz, 1H; 8-H) 3.92 und 4.04 (q, ³J=6.9 Hz, 1H; OCH₂CH₃), 3.93 und 4.05 (q, ³J=6.9 Hz, 1H; OCH₂CH₃), 4.48 und 4.49 (d, ⁴J=1.4 Hz, 1H; 6-H), 6.43 und 6.59 (s, 1H; 3-H), 6.92 und 7.02 (d, ²J=7.6 Hz, 2H; Ph), 7.14–7.26 (m, 9H; Ph), 7.56 und 7.58 (d, ²J=7.6 Hz, 2H; Ph), 7.74 und 7.79 (d, ²J=7.6, 2H; Ph); ¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃, zusätzl. DEPT): $\delta=15.47$ und 15.52 (+, OCH₂CH₃), 40.87 und 40.88 (+, N(CH₃)₂), 41.58 und 42.81 (–, C-9), 50.96 (+, C-8), 65.78 und 65.91 (–, OCH₂CH₃), 66.23 (C_{quart}, C-5), 102.62 und 102.86 (+, C-6), 121.75 und 122.97 (+, C-3), 123.72 (C_{quart}, C-4), 125.38, 125.89, 127.03, 127.16, 127.34, 127.40, 127.42, 127.59, 127.62, 127.77, 127.80, 128.02, 128.09, 128.29, 128.30, 128.89, 129.55 (+, Ph-C), 135.73, 136.16, 136.17, 136.41, 136.48 (C_{quart}, Ph), 152.25 und 153.03 (C_{quart}, C-1), 153.79 und 155.09 (C_{quart}, C-7), 155.34 (C_{quart}, C-2). Die Zuordnungen wurden mit 2D-Korrelations-Experimenten abgesichert. MS (70 eV): m/z (%): 433 (81) [M^+], 404 (100) [$M^+ - C_2H_5$], 398 (17) [$M^+ - N(CH_3)_2$], 356 (13), 202 (6), 103 (5). – C₃₁H₃₁NO (433.6).
- [12] Mit 1-Pentin in THF liefert **2** nach 4 d bei 55 °C 5-Dimethylamino-3-ethoxy-1-propyl-5-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien (25 %), mit 2-Butin in Pyridin bei 80 °C das analoge 1,2-Dimethylcyclopentadien-Derivat (44 %).
- [13] Die möglicherweise auftretende Dreifachinsertion kann man auffassen als den Beginn einer durch Carbenkomplexe katalysierten Polymerisation von Alkinen, die unter Vielfachinsertion der Alkine in die Metall-Carben-Kohlenstoffbindung verläuft. Siehe auch: T. J. Katz, S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 422–424. Allerdings ist, wie ein Gutachter anmerkte, nicht sichergestellt, ob nicht die Produkte **4** und **5** in einer Sequenz aus Zweifachinsertion des Arylethins, [2+1]-Cycloaddition des Carbens an ein Arylethin und anschließende Transformation des gebildeten Hexatrienylcyclopropens entstehen. Ein entsprechender Mechanismus ist jedoch auch nicht offensichtlich.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXL-93/97, Programm für die Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.