

Reaktionen von Komplexliganden, XX¹⁾**Addition von Aminocarben-Liganden an Inamine***Karl Heinz Dötz*

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 27. Februar 1980

Pentacarbonyl[amino(alkyl bzw. aryl)carben]-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs **1–5** sowie die Amino(phenyl)carben-Komplexe des Mangans **15** und **16** reagieren mit den Dialkylaminopropinen **6** und **7** unter Addition des Aminocarben-Substituenten an die Alkin-Funktion zu den (1-Dialkylaminopropyliden)aminocarben-Komplexen **8–14**, **17** und **18**.

Reactions of Complex Ligands, XX¹⁾**Addition of Aminocarbene Ligands to Ynamines**

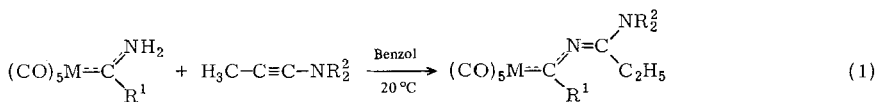
The reaction of pentacarbonyl[amino(alkyl resp. aryl)carbene] complexes of chromium, molybdenum and tungsten **1–5** as well as the amino(phenyl)carbene complexes of manganese **15** and **16** with dialkylaminopropynes **6** and **7** results in addition of the aminocarbene substituent to the C≡C triple bond to yield the (1-dialkylaminopropylidene)aminocarbene complexes **8–14**, **17**, and **18**.

Aminoacetylene (Inamine) reagieren mit Alkoxy-carben- und Diarylcarben-Carbonyl-Komplexen von Metallen der VI. und VII. Nebengruppe unter Einschiebung der Alkinfunktion in die Metall-Carben-Bindung^{2–6)}. Dabei ist im Primärschritt ein nucleophiler Angriff des Inamins am Carbenkohlenstoff anzunehmen. Ein ähnliches Reaktionsverhalten wird auch bei Monoalkylaminocarben-Komplexen beobachtet¹⁾. Andererseits ist bekannt, daß das koordinierte Carbenkohlenstoffatom auf Wasserstoffatome benachbarter Funktionen einen acidifizierenden Einfluß ausübt⁷⁾. Dies läßt bei Aminocarben-Komplexen des Typs $(CO)_5M=C(NH_2)R$ eine im Vergleich zu aliphatischen Aminen geringere Basizität und damit einen erhöhten „sauren“ Charakter erwarten. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurde das Reaktionsverhalten von Aminocarben-Komplexen gegenüber Aminoacetylenen näher untersucht. Über erste Ergebnisse wurde bereits in einer Kurzmitteilung berichtet⁸⁾.

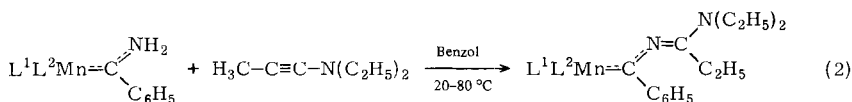
Präparative Ergebnisse

Die Pentacarbonyl[amino(aryl- bzw. methyl)carben]-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs **1–5** reagieren mit den 1-(Dialkylamino)-1-propinen **6** und **7** in Benzol bei Raumtemperatur rasch zu 1:1-Verbindungen. Aus der spektroskopischen Charakterisierung der Reaktionsprodukte geht hervor, daß die Metall-Carben-Bindung

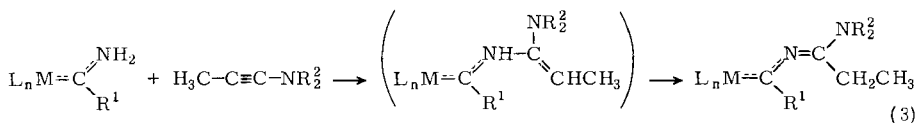
der Ausgangsverbindungen erhalten blieb. Unter 1,2-Addition des Aminocarben-Substituenten an die Alkin-Funktion wurde ein (1-Dialkylaminopropyliden)aminocarben-Ligand gebildet (Gl. 1).



	M	R ¹	R ²		M	R ¹	R ²
1	Cr	CH ₃	6 CH ₃	8	Cr	CH ₃	CH ₃
2	Cr	C ₆ H ₅	7 C ₂ H ₅	9	Cr	CH ₃	C ₂ H ₅
3	Cr	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄		10	Cr	C ₆ H ₅	CH ₃
4	Mo	C ₆ H ₅		11	Cr	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
5	W	C ₆ H ₅		12	Cr	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅
				13	Mo	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
				14	W	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅



	L ¹	L ²		L ¹	L ²	
15	(CO) ₅ Mn	(CO) ₄	7	17	(CO) ₅ Mn	(CO) ₄
16	<i>π</i> -CH ₃ -C ₅ H ₄	(CO) ₂		18	<i>π</i> -CH ₃ -C ₅ H ₄	(CO) ₂



Die Pentacarbonyl[(1-dialkylaminopropyliden)amino]carben-Komplexe **8**–**14** lassen sich durch Säulenchromatographie an Kieselgel reinigen und sind gelbe, mäßig luftempfindliche Verbindungen. Sie sind in aliphatischen Kohlenwasserstoffen nur begrenzt, in den übrigen gebräuchlichen Solventien jedoch gut löslich.

In die Untersuchungen wurden auch Aminocarben-Komplexe des Mangans einbezogen. Während 1-Diethylamino-1-propin (**7**) mit [Amino(phenyl)carben]nonacarbonyldimangan (**15**) in Benzol ebenfalls bereits bei Raumtemperatur bereitwillig unter Addition an die Aminogruppe reagiert, erfordert die Umsetzung mit [Amino(phenyl)carben]dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan (**16**), in dem drei starke Akzeptorliganden (CO) durch den Fünfring-Aromaten ersetzt sind, Erwärmen unter Rückfluß (Gl. 2).

Der zweikernige Mangan-Komplex **17** fällt in orangefarbenen, mäßig luftempfindlichen Kristallen an. Dagegen läßt sich die Methylcyclopentadienyl-Verbindung **18** nur als rotbraunes, nicht kristallisierbares Öl isolieren.

Der Aufbau des (Alkyldenamino)carben-Substituenten kann als eine 1,2-Addition der NH_2 -Aminocarben-Funktion an die Alkin- $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung mit anschließender 1,3-Wasserstoffverschiebung erklärt werden (Gl. 3).

Wenn auch die dabei postulierte (1-Dialkylamino-1-propenyl)aminocarben-Zwischenstufe nicht nachgewiesen werden konnte, erscheinen doch eine Protonierung an C-2 und ein nucleophiler Angriff an C-1 des Inamins als vernünftig. So wurde eine hierfür erforderliche Ladungsverteilung innerhalb der Alkin-Funktion für diese Verbindungsklasse aus MO-Berechnungen erhalten⁹⁻¹³. In Übereinstimmung damit wurde auch eine Addition von primären Aminen oder sekundären Amiden an 1-Dialkylamino-2-phenylalkine unter Bildung von Phenylketen-*N,N*-acetalen beobachtet^{14,15}. Weitergehende Arbeiten an bifunktionellen Inaminen, wie z. B. an 1-Dialkylamino-2-acylalkinen, zeigten allerdings, daß die Stereoselektivität der Addition auch noch von anderen als elektronischen Faktoren beeinflußt werden kann¹⁶.

Spektroskopische Charakterisierung

Die *IR-Absorptionen* im $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bereich zeigen aufgrund ihrer Anzahl, Lage und Intensität für die Additionsverbindungen **8–14**, **17** und **18** ein gegenüber den Ausgangskomplexen unverändertes Carbonylmetall-Gerüst an. Im Vergleich zu Amino-, Mono- und Dialkylaminocarben-^{17,18}, aber auch zu [(1-Alkyl- oder 1-Arylalkylden)amino]carben-Komplexen^{19,20} sind die Banden durchweg langwellig verschoben, so daß für den [(Aminoalkylden)amino]carben-Liganden – insbesondere bedingt durch die endständige Aminogruppe – eine erhöhte Ladungsübertragung auf das Zentralmetall anzunehmen ist.

Für die zweikernige Mangan-Verbindung **17** sollte sich mit Hilfe des $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Spektrums die Stellung des Carbenliganden bezüglich der Metall-Metall-Bindung klären lassen. Während für eine axiale Anordnung mit lokaler C_{4v} -Symmetrie fünf Banden (3 A_1 und 2 E) zu erwarten sind, hat eine äquatoriale Position (C_s -Symmetrie) neun Absorptionen (6 A' und 3 A'') zur Folge^{21,22}. Die beobachteten acht Banden lassen somit auf eine äquatoriale Konfiguration schließen, wie sie für eine Reihe von Nonacarbonyl-

Tab. 1. IR-Absorptionsfrequenzen der [(Aminoalkylden)amino]carben-Komplexe **8–14**, **17** und **18**

	$\nu(\text{C}=\text{O})^a)$				$\nu(\text{C}=\text{N})^b)$	$\nu(\text{C}=\text{N})^b)$
8	2052 m	1963 w	1929 vs	1915 s	c)	1515 m
9	2051 m	1968 w	1928 vs	1912 s	1630 m ^{d)}	1505 m
10	2052 m	1970 w	1930 vs	1915 s	1670 m ^{d)}	1535 m
11	2050 m	1968 w	1930 vs	1914 s	1660 m ^{d)}	1520 m
12	2052 m	1968 w	1930 vs	1914 s	1695 m ^{d)}	1517 m
13	2061 m	1974 w	1934 vs	1917 s	1640 m ^{d)}	1520 m
14	2059 m	1964 w	1924 vs	1906 s	1665 m ^{d)}	1519 m
17	2080 m	2020 m	2009 s	2001 s	1645 m ^{d)}	1525 m
	1989 vs	1978 vs	1962 s	1922 s		
18		1919 s		1851 s	1633 m ^{d,e)}	1508 m ^{e)}

a) In n-Hexan. – b) KBr-Preßling. – c) Nicht genau zuzuordnen. – d) Breit. – e) Kapillär.

Carben-Dimangan-Verbindungen vorgeschlagen^{23–26} und für den Methoxy(phenyl)-carben-Komplex röntgenographisch bewiesen wurde²⁷.

Neben den $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionen beobachtet man noch jeweils eine mittelstarke Bande in den Bereichen $1500–1520\text{ cm}^{-1}$ und $1630–1690\text{ cm}^{-1}$, von denen die erstere der Aminocarben($\text{C}=\text{N}$)-Schwingung und die kürzerwellige, stets verbreiterte Bande dem Alkylidenamino-($\text{N}=\text{C}$)-Strukturelement zuzuordnen ist (Tab. 1).

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren der (1-Dialkylamino)alkylidenaminocarben-Komplexe **8**–**14**, **17** und **18**^{a)}

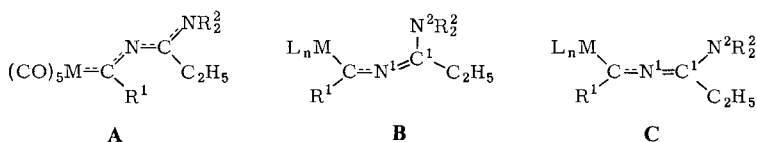
	C_6H_5 (bei 12 C_6H_4)	NCH_2 (bei 8 u. 10 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)	CCH_2	$\text{C}_{\text{Carben}}\text{CH}_3$	NCH_2CH_3	CCH_2CH_3	Koaleszenz- temp. ^{b)}
8		3.08 (s, 6)	2.72 (q, 2) ^{c)}	2.51 (s, 3)		1.16 (t, 3)	– 43 °C
9		3.38 (dq, 4)	2.64 (dq, 2)	2.48 (s, 3)	1.16 (t, 6)	1.11 (t, 3)	+ 70 °C
10	7.38 (s, 5)	3.22 (s, 6)	2.84 (q, 2) ^{c)}			1.28 (t, 3)	– 25 °C
11	7.33 (s, 5)	3.56 (q, 4) ^{c)}	2.84 (q, 2) ^{c)}		1.26 (t, 6)	1.33 (t, 3)	+ 8 °C
12	7.31 (m, 4)	3.55 (q, 4) ^{c)}	2.83 (q, 2) ^{c)}		1.23 (t, 6)	1.26 (t, 3)	+ 15 °C
13	7.44 (s, 5)	3.48 (m, 4)	2.76 (m, 2) ^{c)}		1.26 (t, 6)	1.13 (t, 3)	+ 66 °C
14	7.39 (s, 5)	3.53 (dq, 4) ^{c)}	2.53 (m, 2) ^{c)}		1.23 (t, 6)	1.25 (t, 3)	+ 46 °C
17	7.35 (m, 5)	3.48 (q, 4) ^{c)}	2.65 (m, 2) ^{c)}		1.21 (t, 6)	1.10 (t, 3)	ca. – 25 °C
18 ^{d)}	7.26 (s, 5)	3.43 (q, 4)	2.70 (q, 2)		1.20 (t, 6)	1.15 (t, 3)	ca. – 40 °C

^{a)} δ -Werte in ppm, int. TMS, $[\text{D}_6]$ Aceton, Raumtemp. – ^{b)} In $[\text{D}_8]$ Toluol, $\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$. – ^{c)} Verbreitert. –

^{d)} $\pi\text{-C}_5\text{H}_4$: 4.18 (m, 4); $\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH}_3$: 1.75 (s, 3).

Die Natur der neu aufgebauten Carbenliganden läßt sich eindeutig aus den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen ableiten. Der größte Informationsgehalt kommt dabei den Signalen der Alkylidensubstituenten, den Dialkylamino- und den C-Ethylgruppen, zu. Während für die Dimethylamino-Funktionen bei den Komplexen **8** und **10** ein scharfes Singulett gefunden wird, das sich beim Abkühlen der Proben verbreitert und unterhalb von – 43 °C (**8**) bzw. – 25 °C (**10**) in zwei Singulett aufspaltet, beobachtet man bei den anderen Pentacarbonyl-Komplexen für die Methylenprotonen bei Raumtemperatur verbreiterte Quartetts, die beim Erwärmen der Probe zusehends schärfer werden. Dabei läßt sich nur für die N–CH₂-Protonensignale ein scharfer Koaleszenzpunkt ermitteln; die C–CH₂-Signale verändern hingegen ihre Form meist innerhalb eines größeren Temperaturbereichs. Für die Erklärung dieser Temperaturabhängigkeit bietet sich eine gehinderte intramolekulare Rotation an. Als Rotationsachsen kommen insbesondere

die C–N-Bindungen des [(Aminoalkylden)amino]carben-Liganden in Frage, in dem aufgrund der aus den $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Spektren zu folgernden beträchtlichen Ladungsübertragung auf das Metallcarbonyl-Fragment, ausgehend von der Dialkylamino-gruppe bis hin zum Carbenkohlenstoff, eine merkliche π -Elektronendelokalisation entsprechend **A** angenommen werden muß.



Das Ausmaß der durch den Alkyldenamino-Substituenten bewirkten Ladungsübertragung auf den Carbenkohlenstoff wird aus dessen Resonanzabsorption im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ersichtlich. Dieses Signal ist jeweils im Vergleich zu denen der bisher bekannten, im Hinblick auf das Carbenkohlenstoffatom als relativ elektronengesättigt geltenden, Aminocarben-Komplexe^{28–30} nochmals deutlich um ca. 30 ppm nach höherem Feld verschoben. Die NMR-Daten sind in Tab. 2 und 3 aufgeführt.

Tab. 3. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der (1-Diethylamino)alkyldenaminocarben-Komplexe **11**–**14** und **17**^{a)}

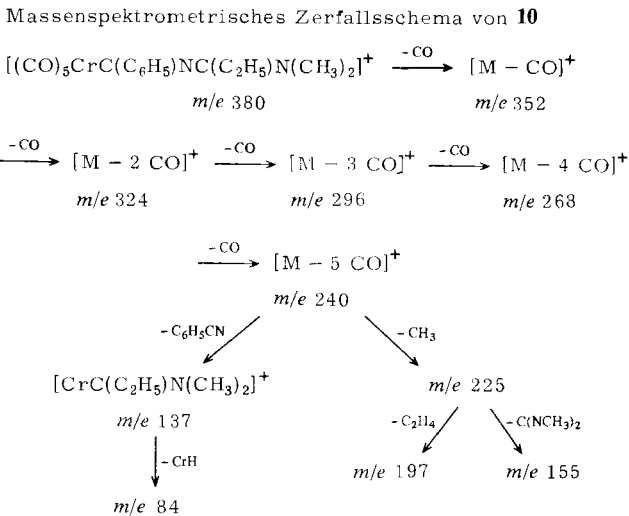
	C_{Carben}	CO	$-\text{N}=\text{C}$ $\text{C}_1(\text{C}_6\text{H}_5)$	C_6H_5 (bei 12 C_6H_4)	NCH_2 CCH_2	NCH_2CH_3	CCH_2CH_3
11	240.6	224.8 ^{b)} 219.5 ^{c)}	153.0 150.9	128.4 (C_4) 128.8 123.8	43.2 25.3	13.6 12.0	11.2
12	240.5	224.5 ^{b)} 219.2 ^{c)}	153.1 151.8	133.4 (C_4) 128.8 125.6	43.5 25.5	13.6 11.9	11.3
13	233.9	214.9 ^{b)} 208.1 ^{c)}	151.7 151.5	129.0 (C_4) 128.6 125.7	43.2 25.3	13.6 12.2	11.2
14	224.1	204.5 ^{b)} 200.6 ^{c,d)}	154.9 153.4	129.3 (C_4) 128.7 126.0	43.7 25.7	13.7 12.3	11.5
17	250.4	225.6 ^{e)} 223.3 ^{e)}	156.9 154.1	128.1 (C_4) 129.0 124.1	43.3 28.2	14.4 12.2	12.1

^{a)} δ -Werte in ppm, rel. zu $(\text{CD}_3)_2\text{CO} = 206.5$, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -20°C . – ^{b)} *trans*-ständig. – ^{c)} *cis*-ständig. – ^{d)} $^1J_{183\text{W},^{13}\text{C}} = 127.0$ Hz. – ^{e)} Schwerpunkt einer Gruppe von Signalen.

Die *massenspektrometrische Fragmentierung* der (Alkyldenamino)carben-Komplexe beginnt erwartungsgemäß mit dem sukzessiven Verlust der CO-Liganden. Daran schließt sich bei den einkernigen Verbindungen durchweg die Eliminierung von Acetonitril oder Benzonnitril bzw. *p*-Chlorbenzonnitril an, die durch das Auftreten eines stets sehr intensitätsstarken Ethyl(dialkylamino)carben-Metall-Ions belegt ist. Die folgende

Abspaltung eines Metall-Wasserstoff-Bruchstücks führt letztlich zum Dialkylaminopropenium-Kation, dessen Auftreten für den elektronenstoßinduzierten Zerfall dieser Verbindungsklasse typisch ist. Eine analoge Fragmentierung wird auch bei dem als Vergleichssubstanz herangezogenen, aus Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]chrom und Propiophenonoxim zugänglichen Pentacarbonyl[(α -ethylbenzylidenamino)methylcarben]chrom¹⁹⁾ beobachtet.

Als charakteristisches Beispiel sei das durch die entsprechenden metastabilen Peaks gesicherte Zerfallsschema von Pentacarbonyl{[(1-dimethylaminopropyliden)amino]phenylcarben}chrom (**10**) wiedergegeben.



Die aus den IR- und NMR-Spektren abzuleitende beträchtliche Ladungsübertragung vom (Alkylidenamino)carben-Liganden auf den Carbonylmetall-Rest legt zwei Strukturalternativen nahe. Neben der für eine Reihe röntgenographisch untersuchter Aminocarben-Komplexe gefundenen, am Stickstoff abgewinkelten Anordnung **B**³¹⁾ ist auch eine lineare „Heteroallen“-Struktur **C** zu diskutieren.

Aufgrund spektroskopischer Befunde wurde für Pentacarbonyl[benzylidenamino(methyl)carben]chrom-Komplexe¹⁹⁾ ein weitgehend linearer Aufbau angenommen. Eine Strukturbestimmung dieser Verbindungsklasse steht jedoch noch aus. Deshalb wurde ein aus Ether/Pentan (1:10) gewonnener Kristall von Pentacarbonyl{[(1-dimethylaminopropyliden)amino]phenylcarben}chrom (**10**) röntgenographisch untersucht³²⁾. Obwohl die Struktur nicht hinreichend verfeinert werden konnte, wird die aus spektroskopischen Befunden abgeleitete Atomverknüpfung bestätigt. Der Chrom-Carbenkohlenstoff-Abstand entspricht den bisher für Aminocarben-Komplexe des Chroms beschriebenen Werten³¹⁾. Darüber hinaus wird eine Abwinkelung am Aminocarben-Stickstoff gefunden, so daß eine lineare C-N¹-C¹-Anordnung ausgeschlossen werden kann.

Ich danke Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für die Unterstützung mit Institutsmitteln sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit. Ferner danke ich Herrn Dr. F. R. Kreißl für die Aufnahme von ^{13}C -NMR- und Massenspektren sowie Herrn Dr. U. Schubert für die Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz ausgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, Fa. Merck) mit N_2 gesättigt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, mit LiF-Optik und die Modelle 580 bzw. 577 sowie Beckman IR 10. – ^1H -NMR-Spektren: Varian EM 360 und Jeol C 60-HL. – ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker HFX 90 bei 22.63 MHz. – Massenspektren: Atlas CH 4 und Varian MAT 311 A.

Tab. 4. Analytische Daten, Schmelzpunkte und Ausbeuten der Komplexe 8 – 14, 17 und 18

	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Summenformel Molmasse	Analyse				
				C	H	N	Cr	Mn
8a)	b)	60	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{CrN}_2\text{O}_5$ Ber. 318.3 Gef. 318 (MS)	45.28 45.66	4.43 4.67	8.80 8.63	16.34 16.39	
9c)	42	59	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{CrN}_2\text{O}_5$ Ber. 346.3 Gef. 346 (MS)	48.55 48.67	5.24 5.27	8.09 7.93	15.02 14.72	
10d)	91	79	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{CrN}_2\text{O}_5$ Ber. 380.3 Gef. 380 (MS)	53.68 53.62	4.24 3.98	7.36 7.12	13.68 13.87	
11e)	56 – 57	81	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{CrN}_2\text{O}_5$ Ber. 408.4 Gef. 408 (MS)	55.88 55.95	4.94 5.05	6.86 6.93	12.73 12.47	
12f)	60	96	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ClCrN}_2\text{O}_5$ Ber. 442.8 Gef. 442 (MS)	51.53 51.46	4.32 4.33	6.33 5.91	11.75 11.90	
13g)	44	83	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{MoN}_2\text{O}_5$ Ber. 452.3 Gef. 452 (MS)	50.45 50.43	4.46 4.44	6.19 5.86		
14h)	48	91	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ Ber. 540.2 Gef. 540 (MS)	42.24 42.36	3.73 3.87	5.19 5.13		
17i)	65	83	$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_9$ Ber. 578.3 Gef. 578 (MS)	47.77 48.10	3.99 3.65	4.84 4.76		19.00 18.61
18k)	b)	66	$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{MnN}_2\text{O}_2$ Ber. 406.4 Gef. 406 (MS)	65.02 64.39	6.70 6.70	6.89 6.40		13.52 13.25

a) Pentacarbonyl{[(1-dimethylaminopropyliden)amino]methylcarben}chrom.

b) Nicht kristallisierbar.

c) Pentacarbonyl{[(1-diethylaminopropyliden)amino]methylcarben}chrom.

d) Pentacarbonyl{[(1-dimethylaminopropyliden)amino]phenylcarben}chrom.

e) Pentacarbonyl{[(1-diethylaminopropyliden)amino]phenylcarben}chrom.

f) Pentacarbonyl{(4-chlorphenyl)[(1-diethylaminopropyliden)amino]carben}chrom.

g) Pentacarbonyl{[(1-diethylaminopropyliden)amino]phenylcarben}molybdän.

h) Pentacarbonyl{[(1-diethylaminopropyliden)amino]phenylcarben}wolfram.

i) Nonacarbonyl{[(1-diethylaminopropyliden)amino]phenylcarben}dimangan.

k) Dicarbonyl{[(1-diethylaminopropyliden)amino]phenylcarben}(methylcyclopentadienyl)mangan.

Die Aminocarben-Komplexe **1–5**, **15** und **16** wurden nach bekannten Verfahren dargestellt^{17,18}). Die analytischen Daten, Schmelzpunkte und Ausbeuten der neu synthetisierten Verbindungen **8–14**, **17** und **18** sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 8–14 und 17: Eine Lösung von 1.5 mmol des Pentacarbonyl(aminocarben)-Komplexes **1–5** bzw. des Nonacarbonyl(aminocarben)dimangan-Komplexes **15** in 5 ml Benzol wird tropfenweise mit 1.5 mmol 1-Dialkylamino-1-propin **6** bzw. **7** versetzt. Nach 2 h zieht man das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Methylenchlorid/Pentan (1:1). Die Hauptzone liefert gelbe bis orangefarbene Kristalle.

Dicarbonyl{[(1-diethylaminopropyliden)amino]phenylcarben}(methylcyclopentadienyl)mangan (18)

Eine Lösung von 0.45 g (1.52 mmol) [Amino(phenyl)carben]dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan (**16**) und 0.20 ml (1.52 mmol) 1-Diethylamino-1-propin (**7**) in 5 ml Benzol wird 2 h unter Rückfluß gehalten. Aufarbeitung nach vorstehender allgemeiner Vorschrift. Rotbraunes Öl.

Literatur

- 1) XIX. Mittel.: K. H. Dötz, B. Fügen-Köster und D. Neugebauer, J. Organomet. Chem. **182**, 489 (1979).
- 2) K. H. Dötz und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **99**, 309 (1975).
- 3) K. H. Dötz, Chem. Ber. **110**, 78 (1977).
- 4) K. H. Dötz und I. Pruskil, Chem. Ber. **111**, 2059 (1978).
- 5) K. H. Dötz und I. Pruskil, J. Organomet. Chem. **132**, 115 (1977).
- 6) H. Fischer und K. H. Dötz, Chem. Ber. **113**, 193 (1980).
- 7) C. G. Kreiter, Angew. Chem. **80**, 402 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 390 (1968).
- 8) K. H. Dötz, J. Organomet. Chem. **118**, C 13 (1976).
- 9) S. Patai (Ed.), The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond, John Wiley u. Sons, Chichester 1978.
- 10) J. A. Pople und D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, S. 118, McGraw-Hill, New York 1970.
- 11) R. T. C. Brownlee und R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7007 (1970).
- 12) A. Niederhauser und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta **56**, 1331 (1973).
- 13) Y. I. Porfir'eva, B. Y. Simkin, V. I. Minkin und A. A. Petrov, Zh. Org. Khim. **11**, 496 (1975) [Chem. Abstr. **82**, 155042 g (1975)].
- 14) H. G. Viehe (Ed.), Chemistry of Acetylenes, Marcel Dekker, New York 1969.
- 15) V. Wolf und F. Kowitz, Liebigs Ann. Chem. **638**, 33 (1960).
- 16) A. Niederhauser, A. Frey und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta **56**, 944 (1973).
- 17) E. O. Fischer und M. Leupold, Chem. Ber. **105**, 599 (1972).
- 18) U. Klabunde und E. O. Fischer, J. Am. Chem. Soc. **89**, 7141 (1967).
- 19) L. Knauß und E. O. Fischer, Chem. Ber. **103**, 3744 (1970).
- 20) L. Knauß und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. **31**, C 68 (1971).
- 21) M. L. Ziegler, H. Haas und R. K. Sheline, Chem. Ber. **98**, 2454 (1965).
- 22) H. Haas und R. K. Sheline, J. Chem. Phys. **47**, 2996 (1967).
- 23) E. O. Fischer und E. Offhaus, Chem. Ber. **102**, 2449 (1969).
- 24) C. P. Casey, J. Chem. Soc. D **1970**, 1220.
- 25) C. P. Casey, R. A. Boggs und R. L. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8947 (1972).
- 26) E. W. Post und K. L. Watters, Inorg. Chim. Acta **26**, 29 (1978).
- 27) G. Hutter und D. Regler, Chem. Ber. **105**, 1230 (1972).
- 28) C. G. Kreiter und V. Formacek, Angew. Chem. **84**, 155 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 141 (1972).
- 29) L. F. Farnell, E. W. Randall und E. Rosenberg, J. Chem. Soc. D **1971**, 1078.
- 30) J. A. Connor, E. M. Jones, E. W. Randall und E. Rosenberg, J. Chem. Soc., Dalton **1972**, 2419.
- 31) Vgl. E. O. Fischer, R. G. A. Pardy und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **181**, 37 (1979).
- 32) Strukturuntersuchung von U. Schubert, TU München 1978.