

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 21<sup>1)</sup>

# 1-Chroma-1,3-butadiene und 1-Chroma-1,3,5-hexatriene aus $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$ durch Carbonyl-Olefinierung mit Triethylamin/Chlortrimethylsilan

Rudolf Aumann\* und Heinrich Heinen

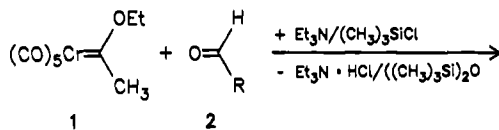
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 23. Oktober 1986

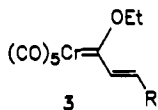
Die als Synthesebausteine neuerdings sehr begehrten 1-Chroma-1,3-butadiene und 1-Chroma-1,3,5-hexatriene **3** lassen sich aus reaktiven Aldehyden und  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$  (**1**) durch Kondensation mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}/(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  leicht herstellen.

1-Metallabutadiene (Alkenylcarben-Komplexe) und 1-Metallahexatriene (Alkadienylcarben-Komplexe) sind vielseitig verwendbare Ausgangsmaterialien für Diels-Alder-Reaktionen<sup>2)</sup>, Cyclohexadienon-Anellierungen<sup>3)</sup>, zur Darstellung von Pyrrolen<sup>4)</sup> und  $\delta$ -Carbolinen<sup>5)</sup> sowie für Transmetallierungen<sup>6)</sup>.

Der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse wurde 1968 durch Radikal-induzierte Umlagerung eines C-Methylketenimin-Chromkomplexes erhalten<sup>7)</sup>. Mittlerweile kennt man mehrere allgemein anwendbare Darstellungsverfahren<sup>8)</sup>, von denen vor allem die Carbonyl-Olefinierung von (Alkylalkoxycarben)-Komplexen, deren  $\alpha$ -Wasserstoffe beachtliche Aciditäten aufweisen<sup>9)</sup>, wichtig ist. Konjugierte Basen von **1** ( $\text{p}K_a = 8^9$ ) reagieren allerdings nur mit besonders aktiven Elektrophilen<sup>10)</sup>. Entsprechend sind Aldol-Kondensationen<sup>11)</sup> damit bisher stets zweistufig durchgeführt worden, wobei mit *n*-BuLi bei  $-78^\circ\text{C}$  aus **1** zunächst ein Carbanion-Äquivalent erzeugt und dieses dann in Gegenwart von Lewisäuren mit der Carbonylkomponente kondensiert wurde.



2, 3	R
a	$\text{C}_6\text{H}_5$
b	2-Thienyl
c	2-Furyl
d	2-Pyrrolyl
e	<i>trans</i> -CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
f	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -(2)
g	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ -(2)

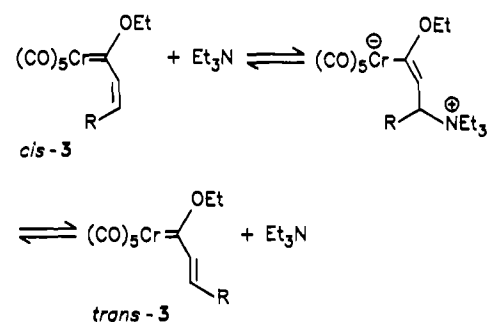


Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 21<sup>1)</sup>. – 1-Chroma-1,3-butadienes and 1-Chroma-1,3,5-hexatrienes from  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$  by Carbonyl Olefination Catalysed with Triethylamine/Chlorotrimethylsilane

1-Chroma-1,3-butadienes and 1-chroma-1,3,5-hexatrienes **3**, versatile building blocks for organic syntheses, are easily accessible from  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$  (**1**) and reactive aldehydes by condensation with  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}/(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ .

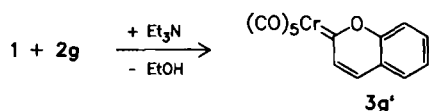
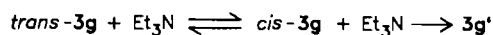
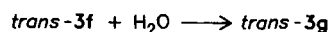
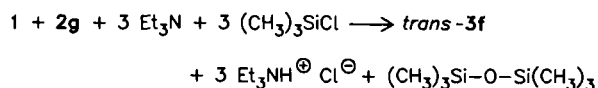
Wir konnten dieses Verfahren wesentlich vereinfachen durch Verwendung von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}/\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$  zur Kondensation von **1** mit reaktiven Aldehyden **2**. Auf diesem Weg läßt sich **3** bequem auch im g-Maßstab herstellen.

Im Gegensatz zum zweistufigen Darstellungsverfahren<sup>11)</sup> von **3** erhalten wir ausschließlich *trans*-**3**. Komplexe *cis*-**3**, die sich von diesen anhand der <sup>3</sup>J-Kopplungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum unterscheiden lassen, wurden auch in der Mutterlauge nicht gefunden. Wir führen diesen bemerkenswerten Befund auf eine unter dem Einfluß von Triethylamin offensichtlich rasch eintretende *cis/trans*-Isomerisierung an der C=C-Bindung zurück.

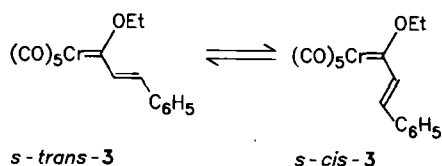


Dies konnte anhand folgender Reaktionssequenz eindeutig belegt werden: Salicylaldehyd (**2g**) und **1** wurden mit drei Äquivalenten  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  zu *trans*-**3f** kondensiert. Diese Verbindung wurde nicht isoliert, sondern durch Chromatographie an Kieselgel zu *trans*-**3g** [<sup>3</sup>J(*trans*-CH=CH) = 15.6 Hz] hydrolysiert. Behandelt man *trans*-**3g** mit Triethylamin (4 h, 60°C), so entsteht daraus langsam der Pyraniden-Komplex **3g'**, in dem die C=C-Bindung *cis*-Konfiguration aufweist [<sup>3</sup>J(*cis*-CH=CH) = 9.0 Hz]. Der Ringschluß von **3g** zu **3g'** erfordert eine *cis*-Konfiguration der C=C-Bindung, die erst durch eine *trans/cis*-Iso-

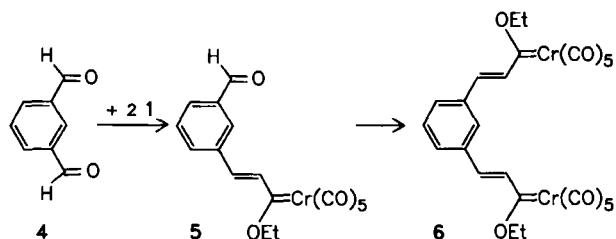
merisierung nach oben angegebenem Schema erreicht wird. Erwartungsgemäß bilden **1** und **2g** in Gegenwart von Triethylamin ohne Zugabe von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  direkt **3g'**. Zwischenprodukte wurden in diesem Fall nicht gefunden.



Interessanterweise kristallisieren die Komplexe **3** in zwei verschiedenen Modifikationen: **3a** z. B. bildet bei  $-78^\circ\text{C}$  überwiegend grünlich glitzernde, im Durchlicht dunkelrot erscheinende Kristalle, Schmp.  $88^\circ\text{C}$ , in geringer Menge jedoch auch ziegelrote Kristalle mit dem gleichen Schmelzpunkt, einem übereinstimmenden  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrum. Ähnliches gilt auch für die anderen 1-Chromadien- und 1-Chromatrien-Komplexe. Wir gehen davon aus, daß nicht *cis/trans*- sondern unterschiedliche Konformationsisomere vorliegen. Möglicherweise werden im Kristall verschiedene Rotamere fixiert<sup>12</sup>. Dafür spricht, daß die ziegelrote (*s-cis*?) im Kontakt mit wenig Lösungsmittel sich langsam in die grünlich glitzernde Modifikation (*s-trans*?) umwandelt.

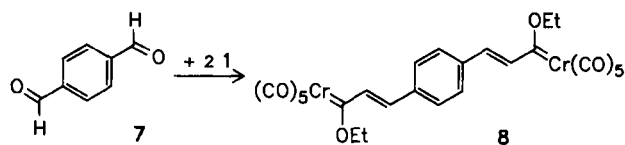


Nach unserem Verfahren lassen sich auch bifunktionelle Aldehyde olefinieren: z. B. bildet **4** mit zwei Äquivalenten **1** den Carbenkomplex **6**. Wird die Reaktion frühzeitig abgebrochen, so läßt sich das Zwischenprodukt **5** isolieren.



Bemerkenswert ist der aus **7** und **1** zugängliche zweiker-nige Carbenkomplex **8**, in dem die Chromatome über ein konjugiertes  $\pi$ -System verbrückt sind. Oberhalb  $100^\circ\text{C}$  zer-

fallen die neuartigen Komplexe **6** und **8** zu  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und einem unlöslichen, wahrscheinlich polymeren Produkt.



Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

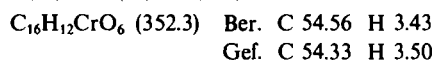
## Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. —  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (jeweils in  $\text{CDCl}_3$ , Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Off-Resonanz-, Breitband- oder INEPT-Messungen): Bruker WM 300. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 298 bzw. 457. — Massenspektren: Finnigan MAT 312. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. — Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 100. — Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. — Die  $R_f$ -Werte beziehen sich auf DC-Tests.

### 1-Chroma-1,3-butadien- bzw. 1-Chroma-1,3,5-hexatrien-Komplexe **3** durch aminkatalysierte Carbonyl-Olefinierung mit **1**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Man bereitet in einem verschraubbaren 50-ml-Glasgefäß eine Mischung aus 2,8 ml (2,16 g, 20,00 mmol) Triethylamin und 2,3 ml (2,02 g, 15,00 mmol) Chlortrimethylsilan sowie 5,00 mmol des jeweiligen Aldehyds **2** in 25 ml trockenem Ether und fügt dazu 1,32 g (5,00 mmol) Pentacarbonyl(1-ethoxyethyliden)chrom(0) (**1**) in 5 ml trockenem Ether. Das Reaktionsgefäß wird mit Argon gespült und luftdicht verschlossen. Die Lösung färbt sich bei  $25^\circ\text{C}$  allmählich rot (entsprechend der Farbe von **3**). Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich an der Menge des ausgefallenen  $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$  abschätzen. Der Endpunkt der Reaktion wird anhand von DC-Tests (Kieselgel, Petrolether) bestimmt. Man dampft im Rotationsverdampfer ein, versetzt den Rückstand mit 5 ml Toluol und chromatographiert an Kieselgel, wobei die Suspension direkt auf die Säule ( $20 \times 2$  cm) aufgebracht und mit Petrolether eluiert wird. **3** kristallisiert aus der roten Hauptfraktion bei  $-78^\circ\text{C}$  in zwei verschiedenen Modifikationen: einer dunkelroten, grünlich glitzernden und einer ziegelroten. Letztere wandelt sich beim Tempern ( $25^\circ\text{C}$ , mit wenig Petrolether angelöst) in erstere um.

Pentacarbonyl(1-ethoxy-trans-3-phenyl-2-propenyliden)chrom(0) (**3a**): Durch Umsetzung von 1,32 g (5,00 mmol) **1** mit 0,53 g (5,00 mmol) Benzaldehyd; 4 d,  $25^\circ\text{C}$ ; Ausb. 1,2–1,4 g (68–80%), grünlich glitzernde, dunkelrote Kristalle, Schmp.  $88^\circ\text{C}$  (aus Petrolether,  $-78^\circ\text{C}$ ). Es entsteht eine zweite Sorte ziegelroter Kristalle vom gleichen Schmp. und mit dem gleichen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7,94$  und  $6,93$  (je 1 H, AX-System,  $J = 15,3$  Hz,  $\text{trans-CH}=\text{CH}$ ),  $7,58$  und  $7,40$  (2 bzw. 3H, je s breit,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $5,12$  (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ),  $1,69$  (3H, t,  $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$   $2056 \text{ cm}^{-1}$  (40),  $1946$  (90),  $1934$  (100). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) =  $352$  ( $\text{M}^{\oplus}$ , 2),  $324$  (4),  $296$  (2),  $268$  (6),  $240$  (6),  $212$  (12,  $\text{M} - 2\text{CO}$ ),  $184$  (26),  $186$  (6),  $155$  (20),  $129$  (16),  $115$  (14),  $52$  (100).



Pentacarbonyl[1-ethoxy-trans-3-(2-thienyl)-2-propenyliden]-chrom(0) (**3b**): Durch Umsetzung von 1,32 g (5,00 mmol) **1** mit 0,56 g (5,00 mmol) 2-Thiophencarbaldehyd (**2b**); 24 h,  $20^\circ\text{C}$ ; Ausb. 1,40 g (78%); grünlich glitzernde, dunkelrote Kristalle. Schmp.

84°C (aus Petrolether, -78°C),  $R_f$  (Petrolether) = 0.7. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.72 und 7.13 (je 1 H, AX-System,  $^3J$  = 15.0 Hz, *trans*-CH=CH), 7.42 (1 H, d,  $J$  = 5.0 Hz,  $\text{H}^5$  Thiophen), 7.38 (1 H, d,  $J$  = 3.6 Hz,  $\text{H}^3$  Thiophen), 7.08 (1 H, dd,  $J$  = 5.0 und 3.6 Hz,  $\text{H}^4$  Thiophen), 5.07 (2 H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 1.66 (3 H, t,  $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$  2057  $\text{cm}^{-1}$  (30), 1960 (70), 1949 (100). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 358 ( $\text{M}^\oplus$ , 18), 330 (18), 302 (2), 274 (30), 246 (22), 218 (100, M - 5 CO), 190 (78, 218 -  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 161 (86, 190 - CHO), 137 (52), 109 (96, 161 - Cr).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{CrO}_6\text{S}$  (358.3) Ber. C 46.93 H 2.81  
Gef. C 47.09 H 2.70

*Pentacarbonyl[1-ethoxy-trans-3-(2-furyl)-2-propenyliden]chrom(0)* (**3c**): Durch Umsetzung von 1.32 g (5.00 mmol) **1** mit 0.48 g (5.00 mmol) Furfural (**2c**); 24 h, 20°C; Ausb. 1.35 g (79%); grünlich glitzernde, dunkelrote Kristalle, Schmp. 56°C (aus Petrolether, -78°C);  $R_f$  (Petrolether) = 0.7. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.78 und 6.74 (je 1 H, AX-System,  $^3J$  = 15.0 Hz, *trans*-CH=CH), 7.57 (1 H, d,  $J$  = ca. 1.5 Hz,  $\text{H}^2$  Furan), 6.79 (1 H, d,  $J$  = 3.3 Hz,  $\text{H}^3$  Furan), 6.51 (1 H, dd,  $J$  = 3.3 und 1.5 Hz,  $\text{H}^4$  Furan), 5.07 (2 H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 1.66 (3 H, t,  $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$  2056  $\text{cm}^{-1}$  (30), 1960 (70), 1949 (100). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 342 ( $\text{M}^\oplus$ , 10), 314 (10), 286 (4), 258 (8), 230 (20), 202 (100, M - 5 CO), 174 (16), 173 (18), 158 (10), 145 (70), 52 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{CrO}_7$  (342.2) Ber. C 49.14 H 2.95  
Gef. C 49.32 H 2.83

*Pentacarbonyl[1-ethoxy-trans-3-(2-pyrrolyl)-2-propenyliden]chrom(0)* (**3d**): 2-Pyrrolcarbaldehyd (**2d**) bildet mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  ein *N*-Silylderivat, das mit **1** sehr langsam reagiert. Bei der Umsetzung von 1.32 g (5.00 mmol) **1** mit 0.48 g (5.00 mmol) **2d** sind nach 14 d bei 25°C ca. 250 mg farblose Kristalle von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ausgefallen (identifiziert durch CH-Analyse). Man dekantiert und chromatographiert die Mutterlauge an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm). Mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) werden eine gelbe (nichtumgesetztes **1**) und anschließend eine rötliche Fraktion (vermutlich ein *N*-Si( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>-Derivat von **3d**, das an Kieselgel rasch hydrolysiert) eluiert. Beide Fraktionen wurden nicht weiter untersucht. Mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) erhält man anschließend eine dunkelrote Fraktion mit **3d**. Ausb. 200 mg (12%), grünlich glitzernde, fast schwarze Kristalle, Schmp. 96°C (aus Petrolether, -78°C),  $R_f$  (Petrolether) = 0.2. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 8.70 (1 H, s breit, NH), 7.46 und 7.00 (je 1 H, AX-System,  $^3J$  = 15.0 Hz, *trans*-CH=CH), 7.07 (1 H, s breit,  $\text{H}^5$  Pyrrol), 6.76 (1 H, s breit,  $\text{H}^3$  Pyrrol), 6.51 (1 H, dd,  $J$  = 3.5 und 2.5 Hz,  $\text{H}^4$  Pyrrol), 5.01 (2 H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 1.64 (3 H, t,  $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$  2053  $\text{cm}^{-1}$  (30), 1943 (100). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 341 ( $\text{M}^\oplus$ , 20), 313 (20), 285 (8), 257 (36), 229 (40), 201 (100, M - 5 CO), 173 (52), 157 (72), 144 (100, 201 - OEt), 118 (76).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{CrNO}_6$  (341.3) Ber. C 49.28 H 3.25 N 4.10  
Gef. C 49.38 H 3.34 N 4.10

*Pentacarbonyl[1-ethoxy-trans,trans-5-phenyl-2,4-pentadienyliden]chrom(0)* (**3e**): Durch Umsetzung von 1.32 g (5.00 mmol) **1** mit 0.71 g (5.00 mmol) *trans*-Zimtaldehyd (**2e**); 4 d, 25°C; Ausb. 1.00 g (53%), grünlich glitzernde, dunkelrote und ziegelrote Kristalle, Schmp. 105°C. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.5–7.3 (6 H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$  und ein CH), 7.1 (1 H, m, CH), 6.80 (2 H, m, zwei CH), 5.05 (2 H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 1.68 (3 H, t,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{CrO}_6$  (378.3) Ber. C 57.15 H 3.73  
Gef. C 56.98 H 3.68

*Pentacarbonyl[1-ethoxy-trans-3-[2-(trimethylsilyloxy)phenyl]-2-propenyliden]chrom(0)* (**3f**) und *Pentacarbonyl[1-ethoxy-trans-3-(2-hydroxyphenyl)-2-propenyliden]chrom(0)* (**3g**): Durch Umset-

zung von 1.32 g (5.00 mmol) **1** mit 0.57 g (5.00 mmol) Salicylaldehyd (**2g**) und  $\text{Et}_3\text{N}/(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ . Nach 3 d bei 25°C wird eingedampft und in 10 ml Petrolether aufgenommen. **3f** läßt sich anhand von DC-Tests (Kieselgel, Petrolether/Dichlormethan 4:1,  $R_f$  = 0.5) nachweisen. Auf Kieselgel hydrolysiert **3f** rasch (deutliches „tailing“ des Substanzflecks) zu **3g**, rote Kristalle, Schmp. 82°C. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 8.05 und 7.29 (je 1 H, AX-System,  $J$  = 15.6 Hz, *trans*-CH=CH), 7.55 (1 H, d,  $J$  = 7.5 Hz), 7.26 (1 H, t,  $J$  = 7.5 Hz), 6.97 (1 H, t,  $J$  = 7.5 Hz), 6.80 (1 H, d,  $J$  = 7.5, infolge dynamischer Effekte leicht verbreitert,  $\text{H}_\alpha$  zu OH), 5.33 (1 H, s breit, OH), 5.09 (2 H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 1.68 (3 H,  $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$  2055  $\text{cm}^{-1}$  (30), 1956 (80), 1949 (100). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 368 ( $\text{M}^\oplus$ , 6), 340 (4), 312 (8), 284 (8), 256 (10), 228 (16, M - 5 CO), 200 (12), 184 (16), 182 (14), 146 (20), 131 (62), 52 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{CrO}_7$  (368.3) Ber. C 52.19 H 3.28  
Gef. C 51.98 H 3.41

*(2H-1-Benzopyran-2-yliden)pentacarbonylchrom(0)* (**3g'**): 1.32 g (5.00 mmol) **1** und 0.57 (5.00 mmol) Salicylaldehyd (**2g**) werden mit 2 ml  $\text{Et}_3\text{N}$  in 5 ml Ether 6 h auf 60°C erwärmt. Das DC zeigt, daß **1** vollständig umgesetzt ist. Beim Stehenlassen (20°C) kristallisiert **3g'** langsam aus. Ausb. 1.30 g (82%), violette Kristalle, Schmp. 120°C (aus Dichlormethan/Petrolether, -78°C). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 8.20 und 7.14 (je 1 H, AX-System,  $J$  = 9.0 Hz,  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^3$  zeigt eine  $^3J$ -Kopplung von 0.5 Hz zu  $\text{H}^5$ ), 7.86 (1 H, d,  $J$  = 8.5 Hz,  $\text{H}^5$ ), 7.72 (1 H, dd,  $J$  = 7.5 und 8.5 Hz,  $\text{H}^6$ ), 7.44 (1 H, dd,  $J$  = 7.5 und 7.5 Hz,  $\text{H}^3$ ), 7.66 (1 H, d,  $J$  = 7.5 Hz,  $\text{H}^8$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 322 ( $\text{M}^\oplus$ , 5), 294 (4), 266 (6), 238 (4), 220 (40,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ), 210 (8), 192 (6), 182 (44, M - 5 CO), 164 (8), 136 (6), 108 (54,  $\text{Cr}(\text{CO})_2$ ), 80 (100,  $\text{CrCO}$ ), 52 (100, Cr).

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{CrO}_6$  (322.2) Ber. C 52.19 H 1.88  
Gef. C 52.22 H 1.89

*Decacarbonyl- $\mu$ -[1,3-phenylenbis(1-ethoxy-2-propen-3-yl-1-yliden)]-dichrom(6)* und *Pentacarbonyl[1-ethoxy-3-(3-formylphenyl)-2-propenyliden]chrom(5)*: Durch Umsetzung von 1.32 g (5.00 mmol) **1** mit 0.27 g (2.00 mmol) 1,3-Benzoldicarbaldehyd (**4**); 24 h, 25°C. Die Chromatographie mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) liefert 2 Fraktionen, **6**:  $R_f$  = 0.5, Ausb. 0.40 g (32%), dunkelrote Kristalle, Zers. ab ca. 120°C unter Sublimation von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und **5**:  $R_f$  = 0.2, Ausb. 0.08 g (21%), dunkelrote Kristalle, Schmp. 84°C.

**5**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 10.06 (1 H, s, CHO), 6.04 (1 H, s leicht verbreitert,  $\text{H}^2$  von  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.97 und 6.92 (je 1 H, AX-System,  $J$  = 15.3 Hz, *trans*-CH=CH), 7.91 und 7.84 (je 1 H, je d,  $J$  = 7.8 Hz,  $\text{H}^4$  und  $\text{H}^6$  von  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.59 (1 H, dd,  $J$  = 7.8 und 7.8 Hz,  $\text{H}^5$  von  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5.15 (2 H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 1.72 (3 H, t, C- $\text{CH}_3$ ). — IR (KBr):  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1710  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1600. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 380 ( $\text{M}^\oplus$ , 12), 352 (8), 324 (2), 296 (0.3), 268 (8), 240 (30), 212 (10), 196 (100, 240 -  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ), 181 (30), 115 (42), 84 (68), 52 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{CrO}_7$  (380.3) Ber. C 53.70 H 3.18  
Gef. C 53.66 H 3.22

**6**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.96 und 6.90 (je 1 H, AX-System,  $J$  = 15.3 Hz, *trans*-CH=CH), 7.70 (1 H, s leicht verbreitert,  $\text{H}^2$   $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.63 (2 H, „d“, Aufspaltung 8 Hz,  $\text{H}^4$  und  $\text{H}^6$   $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.46 (1 H, „t“, Aufspaltung 8 Hz,  $\text{H}^5$   $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5.28 (2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.70 (3 H, C- $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$  2055  $\text{cm}^{-1}$  (25), 1960 (50), 1952 (100). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 626 ( $\text{M}^\oplus$ , 0.05), 598 (0.03), 570 (0.03), 220 (36,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ), 192 (6), 164 (4), 136 (6), 108 (54), 80 (100,  $\text{CrCO}$ ), 52 (100, Cr).

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Cr}_2\text{O}_{12}$  (626.4) Ber. C 49.85 H 2.90  
Gef. C 49.77 H 2.76

*Decacarbonyl- $\mu$ -[1,4-phenylenbis(1-ethoxy-2-propen-3-yl-1-yliden)]-dichrom(8)*: Durch Umsetzung von 1.58 g (6.00 mmol) **1** mit 0.27 g (2.00 mmol) 1,4-Benzoldicarbaldehyd (**7**); 24 h, 25°C. Durch

Chromatographie mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) erhält man **8**,  $R_f = 0.5$ , Ausb. nach Kristallisation aus Dichlormethan/Petrolether (1:20) 0.64 g (51%), dunkelrote, grünlich glitzernde Kristalle, Zers. ab ca. 120°C unter Sublimation von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.94$  und  $6.87$  (je 2H, AX-System,  $J = 15.2$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}$ ),  $7.61$  (4H, s,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ),  $5.14$  (4H, q,  $\text{OCH}_2$ ),  $1.71$  (6H,  $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$  2055  $\text{cm}^{-1}$  (30), 1964 (70), 1953 (100). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 626 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 0.6), 598 (0.3), 514 (0.3), 402 (12,  $\text{M} - 8\text{CO}$ ), 272 (6), 220 (80,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ), 108 (100,  $\text{Cr}(\text{CO})_2$ ), 84 (96), 80 (100,  $\text{CrCO}$ ), 52 (100, Cr).

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Cr}_2\text{O}_{12}$  (626.4) Ber. C 49.85 H 2.90  
Gef. C 49.76 H 2.86

#### CAS-Registry-Nummern

**1**: 25879-46-3 / **2a**: 100-52-7 / **2b**: 98-03-3 / **2c**: 98-01-1 / **2d**: 1003-29-8 / **2e**: 14371-10-9 / **2g**: 90-02-8 / **3a**: 104267-43-8 / **3b**: 106250-18-4 / **3c**: 106250-19-5 / **3d**: 106250-20-8 / **3e**: 104241-64-7 / **3f**: 106250-21-9 / **3g**: 106250-22-0 / **3g'**: 106250-23-1 / **4**: 626-19-7 / **5**: 106250-15-1 / **6**: 106250-16-2 / **7**: 623-27-8 / **8**: 106250-17-3

- <sup>1)</sup> 20. Mitteilung: R. Aumann, H.-J. Weidenhaupt, *Chem. Ber.* **120** (1987) 105.
- <sup>2)</sup> W. D. Wulff, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6726.
- <sup>3)</sup> P. C. Tang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1132.
- <sup>4)</sup> R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3801.
- <sup>5)</sup> R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3141.
- <sup>6)</sup> R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, R. Goddard, *Chem. Ber.* **119** (1986) 401.
- <sup>7)</sup> R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **101** (1968) 954.
- <sup>8)</sup> Vgl. Review von K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- <sup>9)</sup> C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1230.
- <sup>10)</sup> C. P. Casey, W. R. Brunsvold, D. M. Scheck, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 3059.
- <sup>11)</sup> C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **77** (1974) 345; W. D. Wulff, S. R. Gilbertson, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 503.
- <sup>12)</sup> Vgl. dazu K. P. Ghiggino, P. F. Skilton, E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1146.

[266/86]