

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 33<sup>1)</sup>

## 2-Azaallenyl-Chromkomplexe durch Kondensation von Aminocarben-Chromkomplexen mit Aldehyden, Säurechloriden oder -amiden

Rudolf Aumann<sup>\*a</sup>, Stefanie Althaus<sup>a</sup>, Carl Krüger<sup>b</sup> und Peter Betz<sup>b</sup>Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster<sup>a</sup>,  
Orléans-Ring 23, D-4400 MünsterMax-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>b</sup>,  
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 25. August 1988

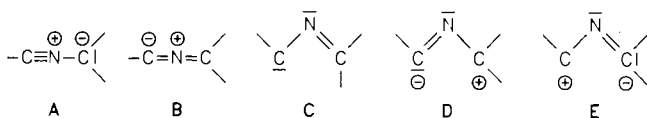
**Keywords:** 2-Azaallenyl chromium complexes / CNC building blocks / Aminocarbene complexes

Aminocarben-Komplexe  $L_nM=C(NH_2)R$  **1** [ $L_nM = Cr(CO)_5$ ,  $R = C_6H_5, CH_3$ ] lassen sich durch Kondensation ihrer  $NH_2$ -Gruppe mit Carbonylverbindungen  $O=CYR^1$  in 2-Azaallenyl-Komplexe  $L_nM^\ominus[C(R)=N^\oplus=CXR^1]$  umwandeln. Die Kondensation gelingt mit  $Et_3N$  bzw.  $POCl_3/Et_3N$  und einer überraschenden Vielfalt sonst recht unterschiedlich reagierender Carbonylverbindungen, wie Aldehyde ( $Y = H$ ), Säurechloride ( $Y = Cl$ ), Säureamide [ $Y = N(CH_3)_2$ ]. Es wurden 2-Azaallenyl-Komplexe mit bisher nicht zugänglichen Substitutionsmustern [ $X = H$  (**3**),  $O_2CR^1$  (**7**),  $N(CH_3)_2$  (**9**)] erhalten und spektroskopisch analysiert. **3a** wurde anhand einer Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

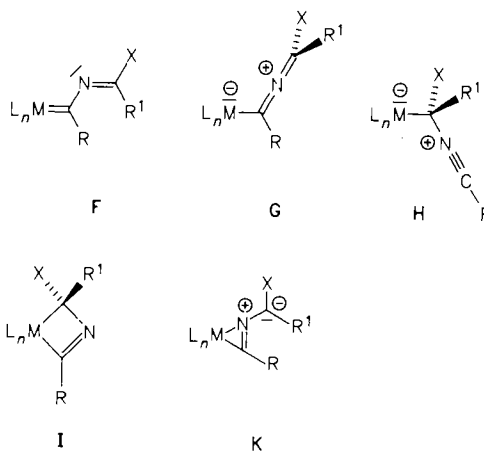
**Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 33<sup>1)</sup>. – 2-Azaallenyl Chromium Complexes by Condensation of Aminocarbene Chromium Complexes with Aldehydes, Acid Chlorides, or Acid Amides**

Aminocarbene complexes  $L_nM=C(NH_2)R$  **1** [ $L_nM = Cr(CO)_5$ ,  $R = C_6H_5, CH_3$ ] can be converted to 2-azaallenyl complexes  $L_nM^\ominus[C(R)=N^\oplus=CXR^1]$  by the condensation of the  $NH_2$  group with organic carbonyl compounds  $O=CYR^1$  in presence of  $Et_3N$  and  $POCl_3/Et_3N$ , respectively. The condensation is achieved with a surprisingly wide variety of different carbonyl compounds like aldehydes ( $Y = H$ ), acid chlorides ( $Y = Cl$ ), acid amides [ $Y = N(CH_3)_2$ ] and leads to the formation of 2-azaallenyl complexes of hitherto unknown substitution patterns [ $X = H$  (**3**),  $O_2CR^1$  (**7**),  $N(CH_3)_2$  (**9**)]. These have been analysed spectroscopically. **3a** was characterized by an X-ray analysis.

Im Zusammenhang mit Studien an NCC-Liganden berichten wir über ein Verfahren zum Aufbau von Ketenimin-Liganden  $RN=C=CXR^1$  [Typ 1:  $R(NCC)XR^1$ ] aus Carben-Komplexen ( $L_nM=CXR^1$ ) und Isocyaniden ( $RN=C$ ) sowie über neuartige Ringsynthesen mit Ketenimin-Komplexen<sup>2)</sup>. Wir finden jetzt, daß 2-Azaallenyl-Komplexe **3**, **7**, **9** mit stellungsisomeren Liganden  $RC=N=CXR^1$  [Typ 2:  $R(CNC)XR^1$ ] leicht zugänglich sind aus Aminocarben-Komplexen [ $L_nM=C(NH_2)R$ ] (**1**) durch Kondensation der  $NH_2$ -Gruppe mit organischen Carbonylverbindungen  $O=CYR^1$  unter dem Einfluß von  $Et_3N$  bzw.  $POCl_3/Et_3N$ . Die Kondensation gelingt mit einer überraschenden Vielfalt recht unterschiedlich gearteter Carbonylverbindungen, wie Aldehyde **2** ( $Y = H$ ) [Gl. (4)], Säurechloride **6** ( $Y = Cl$ ) [Gl. (8)] und Säureamide **8** [ $Y = N(CH_3)_2$ ] [Gl. (9)].

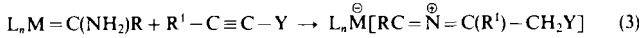
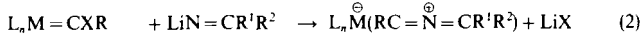
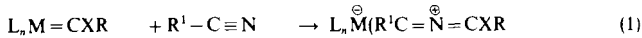


Grundsätzlich sind für Liganden vom Typ 2 fünf verschiedene Valenzisomere **A–E** denkbar. Diese können linear (**A**, **B**) oder gewinkelt (**C–E**) sein, wobei durch Substituenteneinflüsse graduelle Übergänge zwischen verschiedenen Abwinklungsgraden<sup>3)</sup> ermöglicht werden.



Für einkernige Metallkomplexe mit CNC-Liganden **A–E** kommen Strukturen **F–K** in Frage. **F** und **G** zeigen gleiches, **H**, **I** und **K** ein davon abweichendes Atom-Verknüpfungsmuster. Bisher wurden lediglich Iminocarben- (**F**) bzw. 2-Azaallenyl-Komplexe (**G**) beschrieben, in denen **C** bzw. **B** als Liganden fixiert sind<sup>4–6)</sup>. Somit bleibt zunächst offen, ob und wie unterschiedliche Substituenten die Bildung koordinationsisomerer Komplexe **F–K** beeinflussen. Man erhält **F** bzw. **G** (speziell:  $X = Aryl^{4b)}$  oder  $O-Alkyl^{5)}$  leicht durch 1,2-Insertion von Organonitrilen ( $R^1-C\equiv N$ ) in

$L_nM=CXR$ -Bindungen von Fischer-Carbenkomplexen [Gl. (1)]<sup>4,5</sup>. Dabei wird der Nitril- in einen Carbenkohlenstoff umgewandelt. Weiteren Zugang ermöglichen *Substitutions-* [Einwirkung von Iminen auf Alkoxy-carben-Komplexe gemäß Gl. (2)<sup>6a</sup>] oder *Additionsreaktionen* (von Iminen an Aminocarben-Komplexe [ $L_nM=C(NH)_2RR$ ] gemäß Gl. (3)<sup>6b</sup>), bei denen der ursprüngliche Carbenkohlenstoff erhalten bleibt.



Tab. 1. Kristallographisch ermittelte Valenzwinkel und Bindungsabstände einiger Iminocarben- **F** bzw. 2-Azaallenyl-Komplexe **G**, [ $L_n = (CO)_5$ ]

R	C(X)R <sup>1</sup>	M	Winkel [°]		Abstand [Å]			Lit.
			(M)-C1-N-C3	M=C	C1-N	N-C3		
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(OCH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cr	134.6(4)	2.135(4)	1.340(6)	1.264(6)	4b)	
SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	W	149.4(2)	2.20(2)	1.28(3)	1.28(3)	4f)	
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cr	171.7(4)	2.100(4)	1.272(5)	1.264(5)	4g)	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C(OCH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cr	152.7(3)	2.112(3)	1.297(3)	1.264(4)	5)	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C(H)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cr	174.3(3)	2.143(3)	1.260(4)	1.265(4)	s.u.	
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C(OCH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cr	174.2(4)	2.147(4)	1.268(5)	1.265(5)	5)	

Iminocarben-Komplexe **F** zeigen eine Aufweitung des C1-N-C3-Winkels, wenn die  $\pi$ -Akzeptorwirkung des Carbenkohlenstoffs und/oder die  $\pi$ -Donorwirkung des nicht-bindenden Elektronenpaares am Stickstoff erniedrigt ist. Ersteres wird z.B. durch R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> an C1 (Carbenkohlenstoff), letzteres z.B. durch R<sup>1</sup> bzw. X = OCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H an C3 erreicht. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, läßt sich der Valenzwinkel am Stickstoff über einen weiten Bereich zwischen den Grenzstrukturen **F** und **G** variieren. Kommt der Donorcharakter des Iminostickstoffs voll zum Tragen, so bewirkt dies (nahezu) eine Linearisierung des Liganden unter Ausbildung einer 2-Azaallenyl-Struktur **G**. Dabei wird auch der Abstand C1-N deutlich verkürzt.

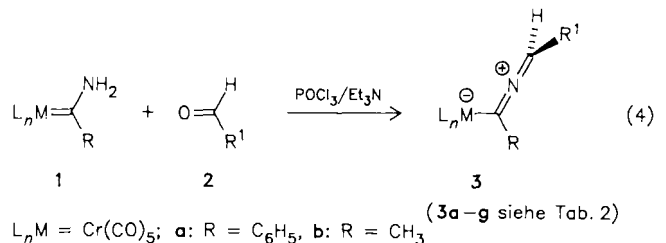
Nitrilyd-Komplexe **H** (mit linearen Betain-Liganden **A**) sind bisher nicht bekannt. Nitrilyde sind (in freier Form)

meist<sup>7</sup>) unbeständig<sup>8</sup>). Sie lassen sich jedoch leicht mit 1,3-dipolarophilen Reaktionspartnern<sup>8,9</sup>) in situ abfangen und fanden daher Interesse als Reagenzien zum Aufbau von N-Heterocyclen. Die Komplexierung von Nitrilyliden **B** könnte sowohl eine Stabilisierung<sup>10</sup>) als auch eine Reaktivitätsumpolung<sup>2</sup>) bewirken. Bisher ergeben sich keine Hinweise auf die Existenz stabiler Nitrilyliden-Komplexe. Aus den Massenspektren von **F** und **G** ist jedoch ersichtlich, daß Radikalkationen [ $M - nL$ ]<sup>+</sup> dieser Verbindungen besonders leicht unter Abspaltung von Neutralfragmenten R-CN zerfallen. Dies legt die Vermutung nahe, daß (zumindest in ionisiertem Zustand) Isomerisierungen zwischen Komplexen **F**-**K** möglich sind.

Nachfolgend beschreiben wir neue Verfahren zum Aufbau von CNC-Liganden mit bisher nicht zugänglichen Substitutionsmustern, die für (von uns geplante) Reaktivitätsstudien von Interesse sind. Es wurden zunächst Komplexe mit (elektronenarmen) Cr(CO)<sub>5</sub>-Resten hergestellt (X = H, R<sup>1</sup> = Aryl). Diese sollten sowohl 2-Azaallenyl- (**G**) als auch Ylid-Strukturen (**H**) stabilisieren<sup>10</sup>).

## 2-Azaallenyl-Komplexe durch Kondensation von **1** mit Aldehyden

Wir beschrieben kürzlich basen-katalysierte<sup>11</sup>) Kondensationsreaktionen von Methylcarben-Chromkomplexen  $L_nM=CXCH_3$  [ $L_nM = Cr(CO)_5$ ; X = OEt, OMe] mit Aldehyden R<sup>1</sup>-CHO zu Propenyliden-Chromkomplexen  $L_nM=CX-CH=CHR^1$ . Wir finden jetzt einen ähnlich einfachen Zugang zu 2-Azaallenyl-Chromkomplexen  $L_nM^{\ominus}(RC=N^{\oplus})=CXR^1$  (**3**, X = H) durch Kondensation



Tab. 2. Substitutionsmuster und chemische Verschiebungen einiger charakteristischer <sup>13</sup>C- und <sup>15</sup>N-NMR-Signale von 2-Azaallenyl-Komplexen **3**, **7**, **9** und **11** [ $L_nM = Cr(CO)_5$ ]

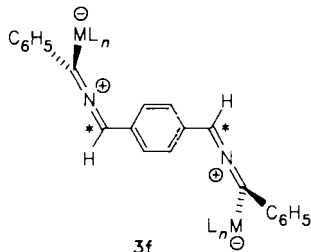
	R	R <sup>1</sup>	X	$\delta(Cr=^{13}C)^{a)}$	$\delta(Cr=^{13}C)X^{a)}$	$\delta(^{15}N)^{b,c)}$
<b>3a:</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	208.69	111.69	309.9
<b>3b:</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	210.21	111.97	
<b>3c:</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	209.05	109.31	
<b>3d:</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	207.72	112.69	
<b>3e:</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	H	209.26	110.47	
<b>3f:</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=N <sup>⊕</sup>	H <sup>d)</sup>	205.96	112.19	
		=C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Cr <sup>⊖</sup> (CO) <sub>5</sub>	H <sup>e)</sup>	205.20	112.23	
<b>3g:</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	207.86	110.21	
<b>7a:</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	252.48	141.53	
<b>7b:</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	245.28	144.22	
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>					
<b>9a:</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	254.31	136.43	
<b>9b:</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	246.60	148.05	
<b>11:</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	258.19	145.65	304.7

a) In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1) rel. TMS. — b) In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> rel. fl. NH<sub>3</sub>. — c) Eine <sup>15</sup>N-<sup>1</sup>H-Kopplung wurde nicht beobachtet. — d) Hauptprodukt. — e) Nebenprodukt.

von Aminocarben-Komplexen **1** mit Aldehyden **2** unter dem Einfluß von  $\text{POCl}_3/\text{Et}_3\text{N}$  [Gl. (4)].

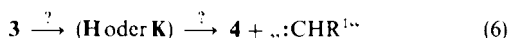
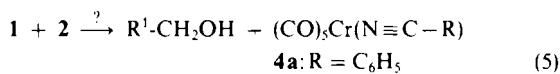
Substitutionsmuster und einige typische spektroskopische Parameter von **3** sind in Tab. 2 angegeben.

Nach Gl. (4) sind auch zweikernige Komplexe wie **3f** zugänglich. **3f** weist zwei Chiralitätszentren auf und fällt als 1:2-Diastereomerengemisch an.



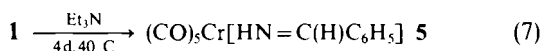
### Nebenreaktionen bei der Darstellung von **3**

Bei der Darstellung von 2-Azaallenyl-Komplexen **3** [Gl. (4)] entstehen Nitril-Komplexe **4** als Nebenprodukte. Diese bilden sich regelmäßig, jedoch abhängig von den Reaktionsbedingungen in wechselnden Mengen; ob unter Dehydrierung von **1** durch **2** [Gl. (5)] oder durch thermischen Zerfall von **3**<sup>5)</sup>, eventuell über Nitrilylid-Komplexe **H** oder **K** als Zwischenstufen [Gl. (6)], ist bisher ungeklärt.



Weiterhin entstehen salzartige  $[(\text{CO})_5\text{CrCl}]^\ominus$ -Komplexe (Untersuchung anhand von IR-Spektren) unter Spaltung der M=C-Bindung<sup>12)</sup> von **1** durch  $\text{Cl}^\ominus$ . Diese lassen sich auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit in Ether leicht entfernen. Sie wurden jedoch (bezüglich des Gegenions) bisher nicht weiter charakterisiert.

Zur Kondensation von **1** mit **2** gemäß Gl. (4) ist neben  $\text{Et}_3\text{N}$  auch  $\text{POCl}_3$  erforderlich. In Abwesenheit von  $\text{POCl}_3$  isomerisiert **1** langsam unter H-Wanderung<sup>2)</sup> zum Benzaldehydimin-Komplex **5** [Gl. (7)]. Dieser wurde anhand von NMR-Spektren charakterisiert. Der Betrag der Protonen-Kopplungskonstante  $^3J(\text{H},\text{H}) = 23 \text{ Hz}$  zeigt, daß  $\text{CH}=\text{NH}$  *trans*-Konfiguration aufweist, spricht gleichzeitig für eine Koordination des Iminoliganden über den Stickstoff<sup>13,14)</sup> und gegen eine  $\pi$ -Koordination über die C=N-Bindung. Letzteres wird durch  $\delta(\text{N}=\text{C}) = 177.50$  ebenfalls ausgeschlossen.



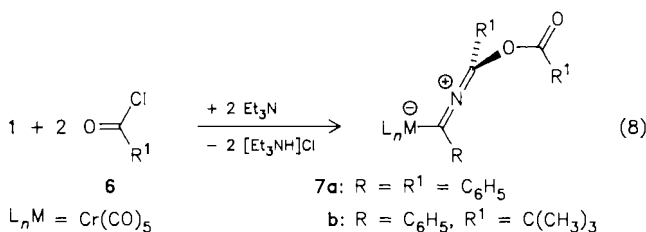
### Spektroskopische Untersuchungen an **3**, **7**, **9** und **11**

Problematisch ist die Zuordnung einer linearen 2-Azaallenyl-Struktur für **3** einzig aus spektroskopischen Untersuchungen. Zwar liegen Vergleichsdaten vor<sup>4,5)</sup>, die sich aber nicht eindeutig korrelieren lassen: z. B. ist  $^1J(\text{C}3-\text{H}) = 113 \text{ Hz}$  von **3c** auffallend klein [vgl. Benzaldehyd-*N*-methylimin:  $^1J(\text{C}1-\text{H}) = 153.5 \text{ Hz}$ ], was auf einen unerwartet niedrigen

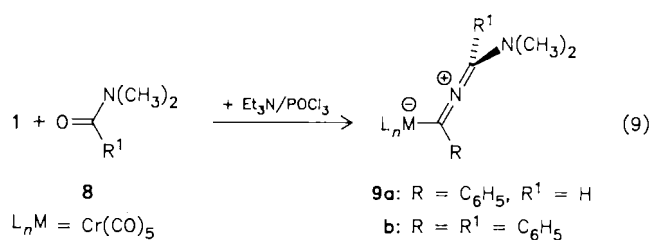
s-Anteil dieser Bindung hinweist [vgl.  $\delta(\text{CH}_4) = 125 \text{ Hz}$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{Si} = 118$ ,  $(\text{LiCH}_3)_4 = 98$ ]. Weiterhin erscheinen die Resonanzsignale von C3 [**3a-g**:  $\delta(\text{C}3) = 109.31-112.23$ ; **5**:  $\delta(\text{N}=\text{CH}) = 177.50$ ] und Cr=C [**3a-g**:  $\delta(\text{Cr}=\text{C}) = 205.20-210.21$ ; (**7**, **9**, **11**):  $\delta(\text{Cr}=\text{C}) = 258.19-245.28$ ] bei unerwartet hohem Feld. Gleichsinnig machen sich starke Hochfeldverschiebungen der Protonenresonanzsignale von N=CH bemerkbar [**3a-g**:  $\delta = 6.62-6.08$ ; vgl. **5**: 7.82]. Auf Grund der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Befunde lassen sich Nitrilylid-**H** und **K** oder cyclische Strukturen **I** für **3** in Lösung nicht sicher ausschließen. Andererseits besteht gute Übereinstimmung zwischen den chemischen Verschiebungen der  $^{15}\text{N}$ -Resonanzsignale von **3a** und **11**, von denen letzteres nachgewiesenermaßen eine (lineare) 2-Azaallenyl-Struktur in kristallinem Zustand aufweist<sup>5)</sup>. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **3a** (75.467 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$  2:1) beobachtet man bei  $-110^\circ\text{C}$  eine Aufspaltung der Resonanzsignale einer Phenylgruppe (vermutlich  $\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ ) sowie von N=CH um 10 Hz. Alle übrigen Signale bleiben (abgesehen von geringen Temperatur-Drifts) unverändert. Wir gehen deshalb davon aus, daß in Lösung zwei (nahezu energiegleiche) Valenzisomere **3a/3'a** existieren, die auf der NMR-Zeitskala rasch ineinander umlagern, z. B. durch Inversion am Stickstoff im Fall einer zwar orthogonalen, aber nicht linearen C=N=C-Einheit. Denkbar wäre auch eine Planarisierung des 2-Azaallenyliganden in Lösung oder die Ausbildung einer Ylid-Struktur **K** unter rascher, reversibler Umwandlung von Struktur **G**. Ein Beitrag von **K** würde z. B. erklären, warum  $^1J(\text{C}3-\text{H})$  von **3c** sehr klein ist (s. o.). Zur Aufklärung der Festkörperstruktur wurde eine Kristallstrukturanalyse von **3a** angefertigt (s. u.).

### 2-Azaallenyl-Komplexe **7** und **9** durch Kondensation von **1** mit Säurechloriden oder Säureamiden

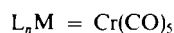
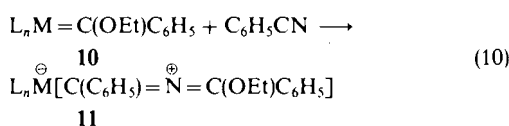
Die  $\text{NH}_2$ -Funktion der Aminocarben-Komplexe **1** läßt sich außer mit Aldehyden **2** auch mit Säurechloriden **6** oder Säureamiden **8** kondensieren. Unser Synthese-Verfahren erweist sich somit als ungewöhnlich variabel. **1** reagiert in Gegenwart von  $\text{Et}_3\text{N}$  mit zwei Äquivalenten Säurechlorid **6** zu 2-Azaallenyl-Komplexen **7** [Gl. (8)]. Die Reaktion gelingt auch mit sterisch anspruchsvollen Resten (z. B.  $\text{R}^1 = t\text{C}_4\text{H}_9$ ), wird in diesem Fall allerdings stark verlangsamt. Intermediär eventuell auftretende Mono-*N*-acyl-Komplexe lassen sich dabei jedoch nicht isolieren.



Die Darstellung von 2-Azaallenyl-Komplexen **9** mit 3-Aminofunktionen gelingt durch Kondensation von **1** mit Säureamiden **8** und  $\text{POCl}_3/\text{Et}_3\text{N}$  [Gl. (9)], wie die beiden Beispiele **9a**, **b** zeigen.



Zur Gewinnung spektroskopischer Vergleichsdaten wurde nach bekanntem Verfahren<sup>4,5)</sup> der 2-Azaallenyl-Komplex **11** durch Insertion von Benzonitril in die M=C-Bindung von **10** hergestellt. Ein Vergleich von Gl. (10) mit Gl. (4), (8) und (9) zeigt, daß die Synthese-Verfahren komplementär, und die nach Gl. (10) zugänglichen Substitutionsmuster durch die (beschränkte) Verfügbarkeit entsprechender Carbenkomplexe limitiert sind.



### Kristallstrukturanalyse von **3a**

Die Strukturanalyse von **3a**, deren Ergebnisse in den Tabellen 3–5 zusammengefaßt sind, ergab den in Abb. 1 wiedergegebenen Molekülaufbau mit einem über das Carben-Kohlenstoffatom an oktaedrisches Chrom komplexierten 2-Azaallenyl-Liganden, dessen C=N=C-Gruppe annähernd linear ist. Der Winkel C6–N–C7 beträgt 174.3(3)<sup>o</sup> bei äquidistanten Bindungen N–C6 [1.260(4) Å] und N–C7 [1.265(4) Å]; der Cr–C6-Abstand beläuft sich auf 2.143(3) Å. Im Rahmen der Standardfehler stimmen diese Werte mit denen in Cr(CO)<sub>5</sub>C(tC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)NC(OCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>5)</sup> überein. Ebenso wie dort sind in **3a** die beiden an Stickstoff gebundenen C-Atome jeweils nahezu planar koordiniert mit einem Winkel von etwa 90<sup>o</sup> zwischen den eingeschlossenen Ebenen der Substituenten. Im Vergleich zu Iminocarben-Komplexen (Tab. 1) mit stark gewinkelten C–N–C-Fragmenten ist die

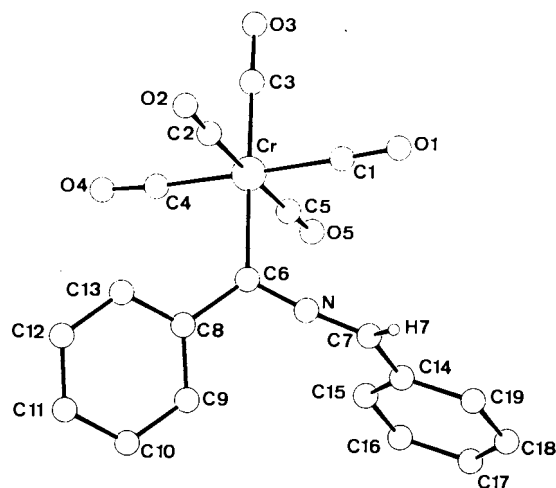


Abb. 1. Molekülstruktur von **3a** im Kristall

Chrom-Carben-Bindung in **3a** auf Grund eines geringeren Doppelbindungsanteils weniger aufgeweitet, wobei der Abstand N–C6 entsprechend verkürzt ist. In der (CO)<sub>5</sub>Cr-Einheit ist der Abstand Cr–C3 infolge des *trans*-Einflusses des Liganden mit 1.843(3) Å um etwa 0.06 Å kürzer als die Bindungen zwischen Cr und den übrigen Carbonyl-Kohlenstoffatomen.

Tab. 3. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **3a**<sup>a)</sup>

C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>CrNO<sub>5</sub>, *M<sub>r</sub>* 385.3, Kristallgröße 0.22 × 0.43 × 0.61 mm, *a* = 16.967(4), *b* = 6.425(1), *c* = 17.222(5) Å, β = 93.42(2)°, *V* = 1874.1 Å<sup>3</sup>; *d*<sub>ber</sub> = 1.37 gcm<sup>-3</sup>, μ = 6.20 cm<sup>-1</sup>, *Z* = 4, Raumgruppe: *P*2<sub>1</sub>/*a*, λ = 0.71069 Å, Nonius-CAD4-Diffraktometer; Meßmethode: Θ/2Θ, unabhängige Reflexe 4185 (±*h*+*k*+*l*), keine Absorptionskorrektur, beobachtete Reflexe 3071, verfeinerte Parameter 268, *R* = 0.046, *R<sub>w</sub>* = 0.051, max. Restelektronendichte 0.46 eÅ<sup>-3</sup>

<sup>a)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53304, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 4. Fraktionelle Atomkoordinaten und gemittelte isotropische thermische Parameter (Å<sup>2</sup>) für **3a**

$$U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$$

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cr	0.0368(1)	0.0659(1)	0.2332(1)	0.040(1)
O1	0.1161(2)	-0.3268(4)	0.2961(2)	0.087(2)
O2	0.0004(2)	-0.1399(4)	0.0764(1)	0.096(2)
O3	-0.1165(1)	-0.1161(4)	0.2779(2)	0.080(2)
O4	-0.0547(2)	0.4549(4)	0.1839(2)	0.084(2)
O5	0.0615(2)	0.2610(5)	0.3933(1)	0.085(2)
N	0.2091(1)	0.1251(4)	0.2398(1)	0.056(2)
C1	0.0878(2)	-0.1787(5)	0.2715(2)	0.054(2)
C2	0.0168(2)	-0.0602(5)	0.1343(2)	0.059(2)
C3	-0.0577(2)	-0.0451(5)	0.2608(2)	0.053(2)
C4	-0.0178(2)	0.3121(5)	0.2000(2)	0.054(2)
C5	0.0536(2)	0.1895(5)	0.3332(2)	0.053(2)
C6	0.1481(2)	0.1860(4)	0.2011(2)	0.043(2)
C7	0.2658(2)	0.0543(6)	0.2829(2)	0.056(2)
C8	0.1636(2)	0.3466(5)	0.1405(2)	0.046(2)
C9	0.2269(2)	0.4831(6)	0.1509(2)	0.067(2)
C10	0.2403(3)	0.6326(7)	0.0962(3)	0.087(3)
C11	0.1924(3)	0.6442(7)	0.0292(2)	0.087(3)
C12	0.1306(3)	0.5108(7)	0.0174(2)	0.077(3)
C13	0.1155(2)	0.3631(6)	0.0731(2)	0.059(2)
C14	0.2957(2)	0.1526(5)	0.3553(2)	0.050(2)
C15	0.2665(2)	0.3392(6)	0.3817(2)	0.062(2)
C16	0.2981(3)	0.4258(7)	0.4497(3)	0.086(3)
C17	0.3584(3)	0.3267(9)	0.4914(3)	0.096(4)
C18	0.3866(3)	0.1423(9)	0.4668(2)	0.090(3)
C19	0.3568(2)	0.0543(7)	0.3987(2)	0.068(2)

Tab. 5. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in **3a**

Cr – C1	1.894(3)	N – C6	1.260(4)
Cr – C2	1.899(3)	N – C7	1.265(4)
Cr – C3	1.843(3)	C6 – C8	1.503(4)
Cr – C4	1.904(3)	C7 – C14	1.462(4)
Cr – C5	1.902(3)	C7 – H7	0.92
Cr – C6	2.143(3)		
C7 – N – C6	174.3(3)	N – C6 – Cr	117.4(2)
C8 – C6 – N	114.1(2)	C14 – C7 – N	124.0(3)
C8 – C6 – Cr	128.4(2)		

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

## Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. —  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{15}\text{N}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Breitband- und INEPT-Messungen). — IR-Spektren: Digilab FTS 45. — MS-Spektren: 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 stets auf DC-Tests.

*Pentacarbonyl(1,3-diphenyl-2-azaallenyl)chrom (3a) und (Benzonitril)pentacarbonylchrom (4a)*: 297 mg (1.00 mmol)  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$  (**1a**)<sup>15</sup> werden in einem verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß in 1 ml trockenem Ether angelöst und mit 808 mg (8.00 mmol) Triethylamin und 106 mg (1.00 mmol) Benzaldehyd versetzt. Mittels einer dünnen Glaskapillare wird sehr langsam, jedoch stetig Argon durch die Lösung geleitet, um Luft auszuschließen. Man tropft unter lebhaftem Rühren bei –20°C 308 mg (2.00 mmol) Phosphoroxchlorid in 3 ml trockenem Ether zu, verschraubt das (randvoll mit Argon gefüllte) Gefäß und läßt aufwärmen (20°C). Schon nach wenigen min färbt sich die Lösung rot, wobei sich ein gelber Niederschlag abscheidet. An Hand von DC-Tests (Petrolether/Dichlormethan 3:1) läßt sich die allmähliche Bildung einer gelben unpolaren (= **4a**) und einer roten polaren Verbindung (= **3a**) nachweisen. **1a** verschwindet nach und nach. Nach ca. 3 h 20°C ist die Reaktion beendet (DC-Test). Man zentrifugiert und dekantiert in ein 25-ml-Kölbchen. Unter Anwendung der üblichen „Schlenk-Technik“ wird der Rückstand dreimal mit je 3 ml Ether extrahiert, wobei mit einem Spatel bzw. durch Eintauchen in ein Ultraschallbad kräftig durchmischt wird. Die vereinigten Extrakte werden eingedampft (20°C/15 Torr). Man nimmt mit Toluol auf, chromatographiert an Kieselgel (Säule 40 × 2 cm) und eluiert mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) gelbes **4a** [Schmp. 117–118°C (aus Petrolether, –15°C); Ausb. 70 mg (24%)], anschließend mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) rotes **3a** (120 mg, 31%, Schmp. 74°C, aus Petrolether bei –15°C).

**3a**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta$  = 7.39, 7.15–7.10 (2:8, je m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6.61 (1H, s N=CH). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta$  = 223.40, 217.31 [1:4,  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ]; 208.69 (Cr–C=N), 139.13 (C-1  $1-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.61 (C-1  $3-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132.11, 130.33, 129.35, 128.74, 128.00, 126.83, (1:1:2:1:3:2, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 111.69 (N=CH). —  $^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 309.9 rel.  $\text{NH}_3$  [ $\delta$ (DMF in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ) = 103.8];  $^{14}\text{N}$ -NMR:  $\Delta\nu_{0,5}$  = 760  $\pm$  50 Hz. — IR (Hexan):  $\text{cm}^{-1}$  (%)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  2057 (20), 1937 (100); IR (KBr):  $\nu(\text{C}-\text{H})$  2852. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) 385 ( $\text{M}^\oplus$ , 12), 357 (4), 329 (5), 301 (22), 273 (26), 245 (80, M – 5CO), 193 (10, L =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}-\text{CHC}_6\text{H}_5$ ), 142 (74, 245 –  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ), 52 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{CrNO}_5$  (385.3) Ber. C 59.23 H 2.88 N 3.64  
Gef. C 59.60 H 3.01 N 3.69

**4a**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta$  = 7.13, 6.95–6.90 (2:3, je m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 219.20, 214.32 [1:4,  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ], 129.10 (C $\equiv$ N), 110.66 (C-1  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 133.34, 132.16, 129.56 (1:2:2,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). — IR (Hexan):  $\text{cm}^{-1}$  (%)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  2073 (20), 1952 (100), 1929 (30). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) 295 ( $\text{M}^\oplus$ , 8), 211 (4, M – 3CO), 183 (26, M – 4CO), 155 (50,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNCr}$ ), 103 (16,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ), 52 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{CrNO}_5$  (295.2) Ber. C 48.83 H 1.71 N 4.75  
Gef. C 48.55 H 1.96 N 4.71

*Pentacarbonyl[3-(4-methoxyphenyl)-1-phenyl-2-azaallenyl]chrom (3b)*: 297 mg (1.00 mmol) **1a** werden wie oben mit 808 mg

(8.00 mmol) Triethylamin, 136 mg (1.00 mmol) Anisaldehyd und 308 mg (2.00 mmol) Phosphoroxchlorid umgesetzt. Nach ca. 3 h bei 20°C ist die Reaktion beendet (DC-Test). Es wird wie oben aufgearbeitet. Man eluiert mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) gelbes **4a** [Ausb. 50 mg (17%)], mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) gelbrotes **3b** (100 mg, 24%, Schmp. 69°C, aus Petrolether bei –15°C). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta$  = 7.09 [5H, m, (2-6)-H  $1-\text{C}_6\text{H}_5$ ]; 7.48 und 6.58 (je 2H, AX-System,  $J$  = 8 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 6.61 (1H, s, N=CH). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta$  = 223.38, 217.63 [1:4,  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ], 210.21 (CrCN), 163.14 (C-4 von  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ), 139.97 (C-1  $1-\text{C}_5\text{H}_5$ ); 130.53, 128.67, 126.98, (1:2:2,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 129.86, 115.14 (2:2,  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ); 118.97 (C-1  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ), 111.97 (N=CH), 54.71 ( $\text{OCH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\text{cm}^{-1}$  (%)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  2056 (20), 1937 (100); IR (KBr):  $\nu(\text{C}-\text{H})$ , 2852. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) 415 ( $\text{M}^\oplus$ , 10), 387 (8), 359 (4), 331 (16), 303 (18), 275 (74, M – 5CO), 172 (100, 275 –  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ), 157 (10), 103 (20,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{CrNO}_6$  (415.3) Ber. C 57.84 H 3.15 N 3.37  
Gef. C 57.71 H 3.37 N 3.53

*Pentacarbonyl[3-(4-nitrophenyl)-1-phenyl-2-azaallenyl]chrom (3c)*: 297 mg (1.00 mmol) **1a** werden wie oben mit 808 mg (8.00 mmol) Triethylamin, 151 mg (1.00 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd und 308 mg (2.00 mmol) Phosphoroxchlorid umgesetzt. Nach ca. 3 h bei 20°C ist die Reaktion beendet (DC-Test). Es wird wie oben aufgearbeitet. Man eluiert mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) gelbes **4a** [Ausb. 100 mg (34%)], mit Petrolether/Dichlormethan 2:1 dunkelbraunes **3c** (180 mg, 42%, Schmp. 87°C, aus wenig Ether/Petrolether bei –15°C). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta$  = 7.36, 7.16 (2:3, je m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.75, 6.97 (je 2H, AX-System,  $J$  = 8 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 6.35 (1H, s, CrCH). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta$  = 223.31, 217.15 [1:4,  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ], 209.05 (Cr=C=N), 149.32 (C-4  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ), 137.53 [C-1  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^3J(^{13}\text{C}, ^{15}\text{N})$  = 4.3 Hz], 134.07 (C-1  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ); 131.47, 128.97, 128.28, 127.17, 124.13 (1:2:2:2:2); 109.31 [N=CH,  $^1J(\text{C}-\text{H})$  = 113 Hz]. — IR (Hexan):  $\text{cm}^{-1}$  (%)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  2058 (30), 1941 (100) Schulter; IR (KBr):  $\nu(\text{C}-\text{H})$  2854;  $\nu(\text{NO}_2)$  1604 (6), 1578 (2), 1525 (10). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) 430 ( $\text{M}^\oplus$ , 4), 402 (0.5), 374 (0.6), 346 (5), 318 (7), 290 (6, M – 5CO), 187 (4, 290 –  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ), 155 (12), 151 (20), 150 (18), 103 (100,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ), 52 (98, Cr).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{CrNO}_7$  (430.7) Ber. C 53.04 H 2.34 N 6.51  
Gef. C 53.27 H 2.59 N 6.74

*Pentacarbonyl(1-phenyl-3-trans-styryl-2-azaallenyl)chrom (3d)*: 297 mg (1.00 mmol) **1a** werden wie oben mit 808 mg (8.00 mmol) Triethylamin, 132 mg (1.00 mmol) Zimtaldehyd und 308 mg (2.00 mmol) Phosphoroxchlorid umgesetzt. Nach ca. 3 h bei 20°C ist die Reaktion beendet (DC-Test). Es wird wie oben aufgearbeitet. Man eluiert mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) gelbes **4a** [Ausb. 60 mg (20%)], mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) rotes **3d** (120 mg, 29%, Schmp. 96°C, aus Petrolether bei –15°C). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta$  = 7.41, 7.15–7.10 (2:8, je m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6.55, 6.30 (je 1H, AX-System,  $J$  = 15.7 Hz, *trans*-CH=CH); 6.43 (1H, s, N=CH). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta$  = 223.20, 217.47 [1:4,  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ]; 207.72 (Cr=C=N), 138.99 (C-1  $1-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.50 (C-1  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Styryl); 130.64, 130.23, 128.82, 128.65, 127.71, 126.86, (1:1:2:2:2:2); 143.03, 118.41 (CH=CH); 112.69 (N=CH). — IR (Hexan):  $\text{cm}^{-1}$  (%)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  2056 (20), 1936 (100) Schulter; IR (KBr):  $\nu(\text{C}-\text{H})$  2854. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) 411 ( $\text{M}^\oplus$ , 16), 383 (6), 355 (2), 327 (12), 299 (18), 271 (86, M – 5CO), 219 (90, 271 – Cr), 218 (52), 217 (26), 155 (40), 116 (12), 115 (32), 52 (100, Cr).

$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{CrNO}_5$  (411.3) Ber. C 61.32 H 3.19 N 3.41  
Gef. C 61.62 H 3.50 N 3.52

*Pentacarbonyl[3-(4-formylphenyl)-1-phenyl-2-azaallenyl]chrom (3e) und Decarbonyl- $\mu$ -{3,3'-1,4-phenylen}[bis(1-phenyl-2-azaallenyl)]dichrom (3f)*: 297 mg (1.00 mmol) **1a** werden wie oben mit 808

mg (8.00 mmol) Triethylamin, 67 mg (0.50 mmol) Terephthalaldehyd und 308 mg (2.00 mmol) Phosphoroxychlorid umgesetzt. Nach ca. 3 h bei 20°C ist die Reaktion beendet (DC-Test). Es wird wie oben aufgearbeitet. Man eluiert mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) gelbes **4a** (20 mg, 7%), mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) rotes **3f** (100 mg, 14%, 1:2-Diastereomerenmisch, schmilzt ab ca. 110°C, aus wenig Dichlormethan/Petrolether bei -15°C), dann mit Petrolether/Dichlormethan 2:1 rotes **3e** (50 mg, 12%, Schmp. 86°C).

**3e**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1): δ = 9.46 (1H, s, CHO); 7.41, 7.05–7.00 (2:3, je m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.29, 6.98 (je 2H, AX-System, J = 8 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 6.19 (1H, s, N=CH). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1): δ = 223.44, 217.54 [1:4, Cr(CO)<sub>5</sub>]; 189.65 (CHO), 209.26 (CrC=N), 138.85 (C-1 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 138.35 und 133.56 (C-1,4 Phenylen); 131.51, 130.25, 129.23 (1:2:2, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128.55, 127.40 (2:2, C-2,6 und C-3,5 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 110.47 (N=CH). – IR (Hexan): cm<sup>-1</sup> (%) ν(C≡O) 2056 (20), 1939 (100) Schulter; IR (KBr): ν(C–H) 2853, ν(C=O) 1699. – MS (70 eV): m/z (%) 413 (M<sup>+</sup>, 1) 385 (0.6), 357 (0.2), 329 (1), 301 (2), 273 (6, M – 5 CO), 221 [2, L = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN–CH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CHO], 170 (10, 273 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN, 103 (20, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN), 86 (66), 84 (100).

C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>CrNO<sub>6</sub> (413.3) Ber. C 58.12 H 2.68 N 3.39  
Gef. C 58.38 H 2.82 N 3.46

**3f** (1:2-Diastereomerenmisch): <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1): δ = 7.41, 7.01 (4:6, je m, 2 1-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.92 und 6.89 (insgesamt 4 H, je s, Isomerenverhältnis 1:2, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 6.11 und 6.08 (insgesamt 2H, je s, Isomerenverhältnis 1:2, 2 N=CH). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1): δ = 224.09, 217.67 [2:4, 2 Cr(CO)<sub>5</sub>]; 205.96, 205.20 (2:1, insgesamt 2 C, je CrC=N); 139.92 (C-1,4 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 139.23 (C-1 2 1-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 131.69, 130.15, 129.57, 127.67, 127.60 [2:4:4:2:2, C-(2-6) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C-2,3,5,6 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]; 112.23, 112.19 (1:2, insgesamt 2 C, N=CH). – IR (Hexan): cm<sup>-1</sup> (%) ν(C≡O) 2054 (20), 1939 (100) Schulter; IR (KBr): ν(C–H) 2854. – MS (70 eV): nur Zersetzungsprodukte.

C<sub>32</sub>H<sub>16</sub>Cr<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (692.5) Ber. C 55.55 H 2.33 N 4.05  
Gef. C 55.42 H 2.32 N 4.00

*Pentacarbonyl(1-methyl-3-phenyl-2-azaallenyl)chrom (3g) und (Acetonitril)pentacarbonylchrom (4b)*: 235 mg (1.00 mmol) (CO)<sub>5</sub>Cr=C(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub> (**1b**) werden wie oben mit 808 mg (8.00 mmol) Triethylamin, 106 mg (1.00 mmol) Benzaldehyd und 308 mg (2.00 mmol) Phosphoroxychlorid umgesetzt. Nach ca. 3 h bei 20°C ist die Reaktion beendet (DC-Test). Es wird wie oben aufgearbeitet. Mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) eluiert man rotes **3g** (50 mg, 15%, Schmp. 87°C), anschließend gelbes **4b** (80 mg, 34%).

**3g**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1): δ = 7.10–7.00 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.23 (1H, q, <sup>5</sup>J = 2.1 Hz, N=CH), 2.24 (3H, d, <sup>5</sup>J = 2.1 Hz, CH<sub>3</sub>CN). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 223.64, 217.83 [1:4, Cr(CO)<sub>5</sub>], 207.86 (CrC); 132.08, 129.49, 128.04 [1:2:2, C(2–6) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 128.62 (C-1 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 110.21 (N=CH), 33.56 (CH<sub>3</sub>). – IR (Hexan): cm<sup>-1</sup> (%) ν(C≡O) 2057 (20), 1935 (100). – MS (70 eV): m/z (%) 323 (M<sup>+</sup>, 22), 295 (4), 267 (10), 239 (20), 211 (30), 183 (88, M – 5 CO), 142 (86, 183 – CH<sub>3</sub>CN), 52 (100).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>CrNO<sub>5</sub> (323.2) Ber. C 52.02 H 2.81 N 4.33  
Gef. C 51.68 H 2.78 N 4.32

**4b**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.55 (3H, s, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 219.18, 214.65 [1:4 Cr(CO)<sub>5</sub>]; 1.22 (CH<sub>3</sub>). – IR (Hexan): cm<sup>-1</sup> (%) ν(C≡O) 2075 (10), 1951 (100), 1927 (50).

*[3-(Benzoyloxy)-1,3-diphenyl-2-azaallenyl]pentacarbonylchrom (7a)*: 297 mg (1.00 mmol) **1a** werden in einem verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß in 1 ml trockenem Ether angelöst und mit 303 mg (3.00 mmol) Triethylamin versetzt. Dazu tropft man unter lebhaftem Rühren bei 0°C 352 mg (2.50 mmol) Benzoylchlorid in 3 ml trockenem Ether und läßt auf 20°C aufwärmen. Bereits nach wenigen min

färbt sich die Lösung dunkelrot, wobei sich gleichzeitig [Et<sub>3</sub>NH]Br abscheidet. Anhand von DC-Tests (Petrolether/Dichlormethan 3:1) läßt sich die Reaktion gut verfolgen. Nach ca. 1 h bei 20°C wird wie oben aufgearbeitet. Bei der Chromatographie erhält man mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) rotes **7a**, R<sub>f</sub> = 0.6, Schmp. 126°C (aus wenig Dichlormethan durch vorsichtiges Versetzen mit Petrolether, -15°C); Ausb. 313 mg (62%). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1): δ = 8.05, 7.85, 7.50 (je 2H, je „d“, je 2,6-H 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.25 (1H, „t“, 4-H C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.10 (8H, m). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1): δ = 252.48 (Cr=C); 224.50, 217.22 [1:4, Cr(CO)<sub>5</sub>]; 162.47 (O=C–O); 141.53, 130.19, 127.81, 126.48 (N=C–O und je C-1, 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 135.02, 132.77, 132.46, 130.78, 129.73, 129.23, 128.99, 128.57 (2:1:1:2:2:2:3:2, 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – IR (Hexan): cm<sup>-1</sup> (%) ν(C≡O) 2057 (25), 1941 (100) Schulter; IR (KBr): ν(C≡O) 1801 (20), ν(C≡N) 1749 (5). – MS (70 eV): m/z (%) 505 (M<sup>+</sup>, 10), 393 (6), 365 (70, – 5 CO), 234 (48), 165 (18), 155 (24), 129 (20), 105 (38), 103 (42, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN), 52 (100, Cr).

C<sub>26</sub>H<sub>15</sub>CrNO<sub>7</sub> (505.4) Ber. C 61.79 H 2.99 N 2.77  
Gef. C 61.69 H 2.96 N 2.75

*(3-tert-Butyl-3-pivaloyl-1-phenyl-2-azaallenyl)pentacarbonylchrom (7b)*: 297 mg (1.00 mmol) **1a** werden in einem verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß in 1 ml trockenem Ether angelöst und mit 303 mg (3.00 mmol) Triethylamin und 302 mg (2.50 mmol) Pivaloylchlorid versetzt. Man verschließt und erwärmt (ca. 15 h, 50°C), wobei sich die Lösung unter Abscheidung von [Et<sub>3</sub>NH]Br (sehr langsam) rot färbt. Anhand von DC-Tests (Petrolether/Dichlormethan 3:1) läßt sich die Reaktion gut verfolgen. Man arbeitet wie oben auf. Bei der Chromatographie erhält man mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) rotes **7b** (R<sub>f</sub> = 0.8, 190 mg, 41% Schmp. 45°C aus wenig Dichlormethan durch vorsichtiges Versetzen mit Petrolether, -78°C). Mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) eluiert man nichtumgesetztes **1a** (170 mg, 57% kristallines Material). – **7b**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1): δ = 7.52 (2H, „d“, 2,6-H C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.10 [3H, m, (3–5)-H C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 1.63 und 1.62 [je 9H, je s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1): δ = 245.28 (Cr=C); 224.17, 217.70, [1:4, Cr(CO)<sub>5</sub>]; 172.91 (CO<sub>2</sub>), 144.22 (N=C–O), 138.71 (C-1 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 131.05, 128.70, 126.65 (1:2:2, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 39.87 und 37.22 [je C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 26.81 [2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. – IR (Hexan): cm<sup>-1</sup> (%) ν(C≡O) 2057 (20), 1942 (100), 1929 (40); IR (KBr): ν(C≡O) 1846 (20), ν(C≡N) 1769. – MS (70 eV): m/z (%) 465 (M<sup>+</sup>, 20), 437 (2), 353 (6), 325 (100, M – 5 CO), 256 (40, 325 – C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>), 242 (46, 325 – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – NC), 222 (36, 325 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN), 214 (40), 207 (34), 158 (34), 155 (38), 153 (40, 256 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN), 135 (54), 129 (38), 107 (24), 86 (42), 84 (54), 57 (76, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 52 (100).

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>CrNO<sub>7</sub> (465.4) Ber. C 56.78 H 4.98 N 3.01  
Gef. C 56.75 H 5.05 N 3.04

*Pentacarbonyl[3-(dimethylamino)-1-phenyl-2-azaallenyl]chrom (9a)*: Man tropft bei 0°C zu 147 mg (2.00 mmol) Dimethylformamid und 404 mg (4.00 mmol) Triethylamin in 1 ml trockenem Ether in einem 5-ml-Glasgefäß unter lebhaftem Rühren 176 mg (1.10 mmol) Phosphoroxychlorid in 2 ml Ether. 297 mg (1.00 mmol) **1a** werden in einem verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß mit 1 ml trockenem Ether angelöst und tropfenweise mit dieser (frisch bereiteten) Lösung versetzt. Man läßt aufwärmen (20°C), wobei sich die Lösung unter Abscheidung von [Et<sub>3</sub>NH]Br rot färbt. Anhand von DC-Tests (Petrolether/Dichlormethan 3:1, R<sub>f</sub> = 0.4) läßt sich die Reaktion gut verfolgen. Nach ca. 12 h wird der Ansatz in einen 25-ml-Kolben übergeführt, eingedampft (20°C/15 Torr) und der Rückstand unter intensiver Durcharbeitung mit einem Spatel und gleichzeitigem Eintauchen in ein Ultraschallbad zehnmal mit je 10 ml Petrolether extrahiert. **9a** zersetzt sich rasch bei der Chromatographie an Kieselgel. Die vereinigten Petroletherextrakte werden auf

ca. 50 ml eingeengt. Bei  $-40^{\circ}\text{C}$  erhält man daraus gelboranges **9a** Schmp.  $42^{\circ}\text{C}$ ; Ausb. 100 mg (28%). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 7.35, 7.15$  (2:3, je m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6.66 (1H, s,  $\text{N}=\text{CH}$ ); 2.22, 2.06 (je 3H, je s, bei  $25^{\circ}\text{C}$  dynamisch stark verbreitert). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 254.31$  ( $\text{Cr}=\text{C}$ ); 224.86, 219.17 [1:4,  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ]; 150.29 (C-1,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 136.43 ( $\text{N}=\text{CH}$ ); 129.33, 128.35, 125.06, [1:2:2, C(2-6)  $\text{C}_6\text{H}_5$ ]; 39.92, 34.08 (1:1, bei  $25^{\circ}\text{C}$  jeweils dynamisch verbreitert, 2  $\text{NCH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\text{cm}^{-1}$  (%)  $\nu(\text{C}=\text{O})$  2051 (20), 1934 (100) Schulter; IR (KBr):  $\nu(\text{C}-\text{H})$  2854. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) 352 ( $\text{M}^+$ , 10), 324 (2), 296 (2), 268 (2), 240 (3), 212 (16,  $\text{M} - 5 \text{CO}$ ), 109 (82, 212 -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ), 103 (70,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ), 52 (100, Cr).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{CrN}_2\text{O}_5$  (352.3) Ber. C 51.15 H 3.43 N 7.95  
Gef. C 51.16 H 3.39 N 7.88

*Pentacarbonyl[3-(dimethylamino)-1,3-diphenyl-2-azaallenyl]chrom (9b)*: Man tropft bei  $0^{\circ}\text{C}$  zu 149 mg (1.00 mmol) Dimethylbenzamid, 808 mg (8.00 mmol) Triethylamin und 297 mg (1.00 mmol) **1a** in 2 ml trockenem Ether in einem 5-ml-Glasgefäß unter lebhaftem Rühren 308 mg (2.00 mmol) Phosphoroxchlorid in 2 ml Ether. Man läßt aufwärmen ( $20^{\circ}\text{C}$ ), wobei sich die Lösung unter Abscheidung von  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Br}$  rot färbt. Anhand von DC-Tests (Petrolether/Dichlormethan 3:1,  $R_f = 0.7$ ) läßt sich die Reaktion gut verfolgen. Nach 1 h wird zentrifugiert und die Lösung in einen 25-ml-Kolben dekantiert, eingedampft ( $20^{\circ}\text{C}/15$  Torr) und der Rückstand unter intensiver Durcharbeitung mit einem Spatel im Ultraschallbad dreimal mit je 3 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden eingedampft, der Rückstand wird in 5 ml Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule  $30 \times 2$  cm). Mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) eluiert man gelbes (Benzonitril)pentacarbonylchrom (ca. 100 mg), anschließend mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) oranges **9b** [90 mg, 21% (rasche Zersetzung beim Chromatographieren), Schmelzbereich  $70-108^{\circ}\text{C}$ , aus Ether/Petrolether 1:10 bei  $-15^{\circ}\text{C}$ ]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 7.40, 7.28$  (je 2H, je „d“, je 2,6-H  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.28, 7.04 [je 3H, je m, je (3-5)-H  $\text{C}_6\text{H}_5$ ]; 2.29, 1.58 [je 3H, je s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 246.60$  ( $\text{Cr}=\text{C}$ ); 224.46, 218.71 [1:4,  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ]; 151.43 (C-1 1- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 148.05 ( $\text{N}=\text{C}-\text{N}$ ); 129.11, 128.63, 128.43, 128.39, 123.65 [3:2:2:1:2, C(2-6) 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ]; 127.42 (C-1 3- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 38.81 [2 C,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]. — IR (Hexan):  $\text{cm}^{-1}$  (%)  $\nu(\text{C}=\text{O})$  2051 (20), 1935 (100) Schulter; IR (KBr):  $\nu(\text{C}-\text{H})$  2854. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) 428 ( $\text{M}^+$ , 10), 400 (8), 344 (30), 316 (10), 288 (60,  $\text{M} - 5 \text{CO}$ ), 185 (86, 288 -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ), 170 (24), 155 (18), 118 (44), 103 (100,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{CrN}_2\text{O}_5$  (428.4) Ber. C 58.88 H 3.76 N 6.54  
Gef. C 58.98 H 3.88 N 6.51

*Pentacarbonyl(benzylidenamin-N)chrom (5)*: 297 mg (1.00 mmol) **1a** und 303 mg (3.00 mmol) Triethylamin in 3 ml trockenem Ether werden in einem verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß auf  $40^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Anhand von DC-Tests (Kieselgel, Petrolether/Dichlormethan 3:1,  $R_f = 0.7$ ) läßt sich der Fortgang der Reaktion verfolgen. Nach 4 d wird in einen 25-ml-Kolben übergeführt, eingedampft ( $20^{\circ}\text{C}/15$  Torr), mit 5 ml Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule  $40 \times 2$  cm, Petrolether/Dichlormethan 4:1). Man erhält gelbes **5**, Schmp.  $124^{\circ}\text{C}$ ; Ausb. 70 mg (24%). Es ist noch Ausgangsmaterial vorhanden, so daß die Ausbeute durch Optimierung der Reaktionsbedingungen gesteigert werden könnte. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur tritt jedoch eine partielle Zersetzung u. a. zu  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ein. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 8.20$  (1H, d,  $^3J = 23$  Hz, NH), 7.82 (1H, d,  $^3J = 23$  Hz,  $\text{N}=\text{CH}$ ); 6.95, 6.70, 6.18 (1:2:2,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 221.80, 215.67$  [1:4,  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ]; 177.50 ( $\text{N}=\text{CH}$ ), 134.24 (C-1  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 133.24, 129.91, 128.38 (1:2:2,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). — IR (Hexan):  $\text{cm}^{-1}$  (%)  $\nu(\text{C}=\text{O})$  2068 (20), 1941 (100), 1923 (80);  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\delta(\text{N}-\text{H})$  1653

(5), 1627 (5). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) 297 ( $\text{M}^+$ , 8), 269 (6), 241 (2), 213 (4), 185 (20), 157 (58), 130 (4), 105 (43,  $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NH}$ ), 104 (58), 103 (20), 52 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{CrNO}_5$  (297.2) Ber. C 48.50 H 2.37 N 4.71  
Gef. C 48.44 H 2.32 N 4.69

*Pentacarbonyl(3-ethoxy-1,3-diphenyl-2-azaallenyl)chrom (11)*: In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß werden 326 mg (1.00 mmol)  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_5$  (**10**) und 206 mg Benzonitril in 4 ml trockenem Benzol 24 h auf  $90^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Man erhält eine dunkelrote Lösung, die ausschließlich **11** enthält. Aufarbeitung durch Kristallisation (aus Toluol/Petrolether 1:10,  $-78^{\circ}\text{C}$ ) oder Chromatographie an Kieselgel (Säule  $20 \times 2$  cm, Petrolether/Dichlormethan 4:1,  $R_f = 0.7$  (75%), Ausb. 320 mg, Schmp.  $111^{\circ}\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 7.57$  und  $7.42$  (je 2H, je „d“, je 2,6-H  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.17 (6H, m); 4.16, 3.87 (je 1H, diastereotope  $\text{OCH}_2$ ); 1.22 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 258.19$  ( $\text{Cr}=\text{C}$ ); 224.00 und 217.52 [1:4,  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ], 145.65 ( $\text{N}=\text{C}-\text{O}$ ), 137.77 (C-1 1- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 126.52 (C-1 3- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 132.20, 130.94, 129.09, 128.62, 128.15, 125.99 [1:1:2:2:2:2, C(2-6) 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ]; 64.92 ( $\text{OCH}_2$ ), 14.27 ( $\text{CH}_3$ ). —  $^{15}\text{N-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 304.7$  rel.  $\text{NH}_3$  [ $\delta(\text{DMF})$  in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ] = 103.8];  $^{14}\text{N-NMR}$   $\Delta\nu_{0,5} = 612 \pm 50$  Hz. — IR (Hexan):  $\text{cm}^{-1}$  (%)  $\nu(\text{C}=\text{O})$  2057 (20), 1938.5 (100). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) 429 ( $\text{M}^+$ , 14), 401 (8), 373 (0!), 345 (28), 317 (18), 289 (32,  $\text{M} - 5 \text{CO}$ ), 245 (22, 289 -  $\text{OC}_2\text{H}_4$ ), 232 (28), 186 (50, 283 -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ), 171 (16), 155 (20), 142 (32, 245 -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ), 129 (32), 103 (32,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ), 101 (40), 86 (100).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{CrNO}_6$  (429.4) Ber. C 58.75 H 3.52 N 3.26  
Gef. C 58.62 H 3.43 N 3.17

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 32370-44-8 / **1b**: 22852-50-2 / **2a**: 100-52-7 / **2b**: 123-11-5 / **2c**: 555-16-8 / **2d**: 14371-10-9 / **2e**: 623-27-8 / **3a**: 117497-89-9 / **3b**: 117497-90-2 / **3c**: 117497-91-3 / **3d**: 117497-92-4 / **3e**: 117497-93-5 / **3f** (Isomer 1): 117497-94-6 / **3f** (Isomer 2): 117603-83-5 / **3g**: 31246-02-3 / **4a**: 19706-01-5 / **4b**: 15228-38-3 / **5**: 31265-22-2 / **6a**: 98-88-4 / **6b**: 3282-30-2 / **7a**: 117497-95-7 / **7b**: 117497-96-8 / **8b**: 611-74-5 / **9a**: 117497-97-9 / **9b**: 117497-98-0 / **10**: 26160-57-6 / **11**: 117497-99-1 /  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ : 100-47-0

<sup>1)</sup> 32. Mitteilung: R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **122** (1989), 77.

<sup>2)</sup> Übersichtsartikel: R. Aumann, *Angew. Chem.* **100** (1988), 1512.

<sup>3)</sup> M. Al-Talib, I. Jibril, E. U. Würthwein, J. C. Jochims, G. Huttner, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3365; R. Kupfer, E. U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3547.

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **197** (1980) 303. — <sup>4b)</sup> H. Fischer, U. Schubert, R. Märkl, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3412. — <sup>4c)</sup> H. Fischer, R. Märkl, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3683. — <sup>4d)</sup> H. Fischer, F. Seitz, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **320** (1987) 185. — <sup>4e)</sup> H. Fischer, U. Schubert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 461. — <sup>4f)</sup> H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **263** (1984) 201. — <sup>4g)</sup> F. Seitz, H. Fischer, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **287** (1985) 87. — <sup>4h)</sup> H. Fischer, S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.* **327** (1987) 63.

<sup>5)</sup> D. C. Yang, V. Dragisich, W. D. Wulff, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 307.

<sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> E. O. Fischer, H. Hoffelder, F. R. Kreissl, W. Uedelhoven, *J. Organomet. Chem.* **113** (1976) C31; L. Knauf, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **103** (1970) 3744; *J. Organomet. Chem.* **31** (1971) C68; M. J. Doyle, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, J. McMeeking, *J. Chem. Soc. D* **1494** (1974). — <sup>6b)</sup> K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **118** (1976) C13.

<sup>7)</sup> E. P. Janulis, jr., S. R. Wilson, A. J. Arduengo III, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 405.

<sup>8)</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75** (1963) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2** (1963) 565; D. Griller, A. Nazran, J. Scaiano, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 283-289; C. Wentrup, S. Fischer, H.-M. Berster-

- mann, M. Kuzaj, H. Lüerssen, K. Burger, *Angew. Chem.* **98** (1987) 99; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2** (1987) 85.
- <sup>9</sup> H.-J. Hansen, H. Heimgartner, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (A. Padwa, Ed.), vol. 1, p. 177ff, J. Wiley & Sons Ltd., New York 1984.
- <sup>10</sup> Übersichtsartikel über Ylidkomplexe: L. Weber, *The Chemistry of the Metal–Carbon Bonds* (F. R. Hartley, S. Patai, Eds.), vol. 1, p. 91ff, J. Wiley & Sons Ltd., New York 1982.
- <sup>11</sup> R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 537.
- <sup>12</sup> E. O. Fischer, K. R. Schmid, W. Kalbfus, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **106** (1973) 3893.
- <sup>13</sup> E. O. Fischer, R. Aumann, *Angew. Chem.* **79** (1967) 191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 181; *Chem. Ber.* **101** (1968) 963.
- <sup>14</sup> H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, F. Scott, R. Otte, *Organometallics* **6** (1987) 1789.
- <sup>15</sup> U. Klabunde, E. O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 7141; E. O. Fischer, B. Heckl, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **28** (1971) 359.

[234/88]