

Eine einfache Synthese neuartiger alkenylsubstituierter Chromcarben-Komplexe

Anette Wienand^a, Hans-Ulrich Reißig^{*a}, Helmut Fischer^b und Josef Hofmann^b

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt^a,
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

Fakultät für Chemie der Universität Konstanz^b,
Universitätsstraße 10, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 27. Februar 1989

Key Words: Chromium carbene complexes / Acrylonitrile derivatives, donor-substituted / Insertion reaction

Der Chromcarben-Komplex **1** reagiert mit den β -donorsubstituierten Acrylnitrilderivaten **3** und **5** zu neuartigen alkenylsubstituierten Carben-Komplexen **4** und **6**. Die Struktur dieser Insertionsprodukte wurde spektroskopisch geklärt. Die von **4** durch Kristallstrukturanalyse erhaltenen Daten werden mit denen verwandter Carben-Komplexe verglichen.

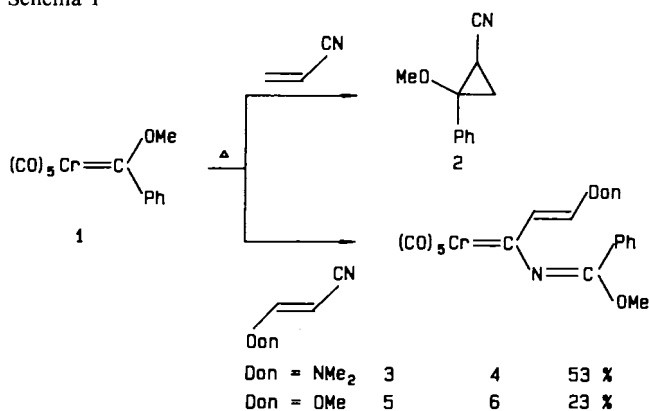
A Facile Synthesis of Novel Alkenyl-Substituted Chromium Carbene Complexes

Chromium carbene complex **1** adds to β -donor-substituted acrylonitrile derivatives **3** and **5** giving the novel alkenyl-substituted carbene complexes **4** and **6**, respectively. The structures of these insertion products were determined spectroscopically. Structural data obtained for **4** by X-ray analysis are compared to those of related carbene complexes.

Wir berichteten kürzlich, daß der Chromcarben-Komplex **1** den (Methoxy)phenylcarben-Liganden glatt auf Acrylnitril zum Cyclopropanderivat **2** überträgt¹⁾. Diese [2 + 1]-Cycloaddition gelingt auch mit anderen acceptorsubstituierten Olefinen^{1,2)} – die Cyclopropanierung einiger α,β -ungesättigter Carbonsäureester war schon länger bekannt³⁾. Beim Versuch, statt Acrylnitril die β -donorsubstituierten Acrylnitrilderivate **3** und **5** als Substrate zu verwenden, erhielten wir nicht die **2** entsprechenden Cyclopropane sondern die neuartigen alkenylsubstituierten Carben-Komplexe **4** und **6**.

tritt allerdings im ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, 20°C) starke Signalverbreiterung auf, die auf gehinderte Rotation um die C₆–C₇-Bindung zurückzuführen sein dürfte (zur hier verwendeten Numerierung siehe Abb. 1). Die bei –50°C gemessenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren enthalten deshalb zwei Signalsätze, die für die beiden „eingefrorenen“ Rotamere **4t** und **4c** (Verhältnis 4:1) sprechen. Die vicinalen Kopplungskonstanten von 11.9 und 12.0 Hz belegen *trans*-konfigurierte C₇–C₈-Doppelbindungen. Deutliche Tieffeldverschiebung in **4c** für C-8 (ca. 20 ppm) sowie für 8-H (mehr als 0.8 ppm) im Vergleich zu den Signalen in **4t** unterstützen die getroffene Zuordnung. Da bei **4** die Koaleszenztemperatur in der Nähe von 20°C liegt, läßt sich für die Rotation um die C₆–C₇-Bindung eine freie Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger von etwa 13 kcal/mol abschätzen⁴⁾. Für **6** beobachtet man bei Raumtemperatur nur *einen* Signalsatz im Protonenspektrum, so daß hier – nicht unerwartet – mit einer wesentlich

Schema 1



Carbenkomplex **4** entsteht in langsamer Reaktion, wenn **1** mit äquimolaren Mengen von β -(Dimethylamino)acrylnitril (**3**) mehrere Stunden auf 110°C erwärmt wird. Umkristallisieren liefert **4** als orangefarbene Kristalle in 53% Ausbeute. Ganz ähnlich verfährt man zur Darstellung von **6** aus β -Methoxyacrylnitril **5** (23% Ausbeute).

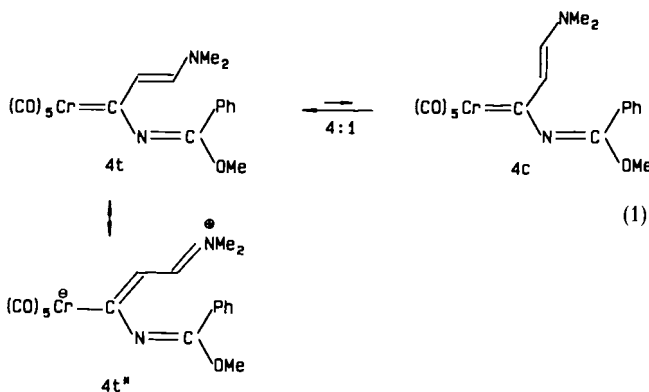
Die Kernresonanzspektren der Verbindungen **4** und **6** stehen in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen. Bei **4**

Tab. 1. ¹³C-NMR-Daten der Carben-Komplexe **4**, **6** und **9** (ppm, in CD₂Cl₂, –50°C, 300 MHz)

4t	(4:1)	4c	6	9 ^{a)}
257.0		251.1	261.7	260 ^{b)}
225.8		224.7	224.9	225.1
219.5		219.7	218.2	219.2
146.9		165.6	159.7	140.9
135.6, 131.0,		133.2, 130.8,	135.6, 132.0,	129.8, 130.6,
129.8, 128.7		129.5, 128.7	129.3, 129.3	129.6, 128.4
129.6		130.2	127.5	128.4
107.5		109.9	113.6	108.4
54.6		54.6 (?)	58.8	54.2
46.2, 38.0		47.0, 38.2	55.8	53.1, 47.5
(2 q, NMe ₂)			(q, OMe)	(2 t, NCH ₂)
				29.6, 25.0
				(2 t, CH ₂)

^{a)} Spektrum bei Raumtemp. in CDCl₃ gemessen. – ^{b)} Verbreitertes Signal.

niedrigeren Rotationsbarriere um die entsprechende C–C-Bindung gerechnet werden muß.



Da bisher keine Komplexe mit Alkenyl- und Alkyldenaminosubstituenten am Carben-Liganden – wie in **4** anzutreffen – bekannt waren, wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt. Im untersuchten Kristall wird offenbar ausschließlich die transoide Form **4t** eingenommen (Abb. 1). Der Alkyldenamino-Teil des Moleküls trägt den Phenylsubstituenten und das Chrom-Carben-Fragment *cis*-ständig.

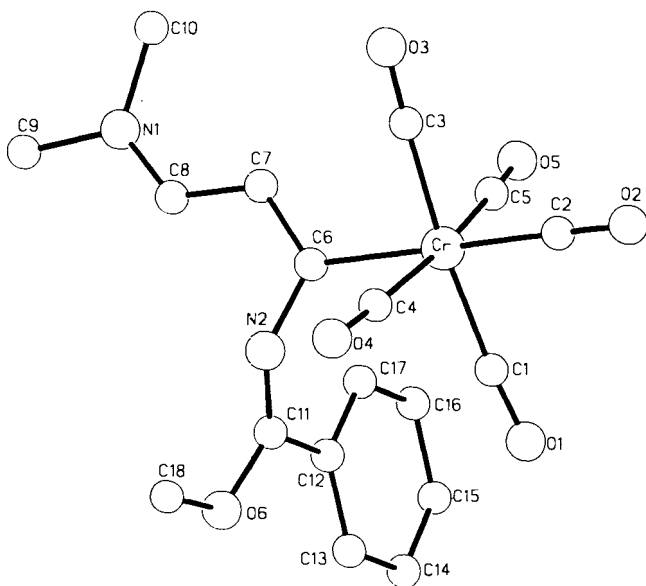
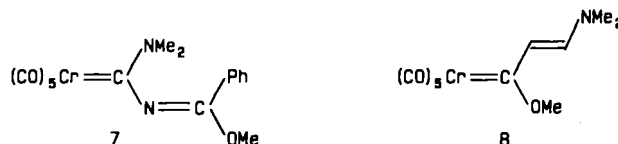


Abb. 1. Struktur des Chromcarben-Komplexes **4**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Cr–C₆ 210.4(3), C₆–C₇ 141.8(5), C₇–C₈ 137.5(4), C₆–N₁ 131.9(5), C₆–N₂ 134.8(3), N₂–C₁₁ 126.6(3), Cr–C₆–C₇ 123.5(2), Cr–C₆–N₂ 118.7(2), C₆–N₂–C₁₁ 137.8(3)

Der alkenylsubstituierte Carben-Komplex **1** weist somit große Ähnlichkeit mit dem Aminocarben-Komplex **7**⁹⁾ auf. Auch dort steht die Carben-Ebene aus sterischen Gründen annähernd auf Lücke zu den Carbonyl-Gruppen (Diederwinkel C₁–Cr–C₆–C₇ in **4**: 42.8°) und das Koordinationsoktaeder am Chrom ist teilweise stark verzerrt (C₂–Cr–C_{CO}: 87.9°–95.2°). Der Chrom–C_{Carben}-Abstand (210.4 pm) in **4** ist erwartungsgemäß etwas kürzer als der in **7** (213.5 pm).

Die Alkyldenamino-Ebene in **4** ist ähnlich wie bei **7** stark gegen die Carben-Ebene verdreht (Diederwinkel Cr–C₆–N₂–C₁₁:

–81.5°), der Phenylring steht aus sterischen Gründen nahezu parallel zur Ebene der *cis*-CO-Gruppen. Aufgrund des kurzen C₆–N₂-Abstandes von 134.8 pm muß wie bei **7** mit einer starken n_N-p_π-Wechselwirkung zwischen N₂ und C₆ gerechnet werden. Generell findet man bei Alkyldenaminocarben-Komplexen L_nM=C(X)-N=CR₂, daß sich der C–N=C-Winkel mit abnehmender π-Donorfähigkeit von X aufweitet^{6,7)}. Der im Vergleich mit **7** nur geringfügig größere C–N=C-Winkel in **4** zeigt, daß auch in **4** der β-(Dimethylamino)ethenylsubstituent als starker π-Donor fungiert. In Übereinstimmung damit sind die Carben- und die Olefin-Ebene fast koplanar. Die dipolare Resonanzstruktur **4t*** steht somit gleichberechtigt neben **4t** (Gl. 1).

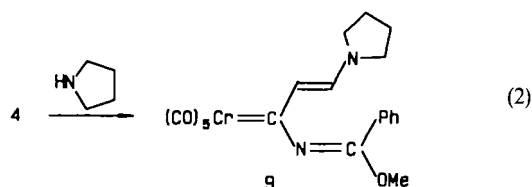


Der C₆–C₇-Abstand ist mit 141.8 pm deutlich kürzer als in anderen alkenylsubstituierten Carben-Komplexen⁸⁾, während die C₇–C₈-Bindung mit 137.5 pm wiederum länger ist. Die NMe₂-Gruppe ist also in die Konjugation stark einbezogen, worauf auch der sehr kurze Abstand zwischen C₈ und dem trigonalplanaren N₁ (131.9 pm) hinweist. Die in Lösungen von **4** beobachtete gehinderte Rotation um die C₆–C₇-Bindung ist mit deren hohen Doppelbindungscharakter vereinbar. Die entsprechende Rotationsbarriere in **7** um die C_{Carben}–NMe₂-Bindung ist – wie generell bei Aminocarben-Komplexen – viel höher und konnte nicht bestimmt werden^{5,9)}.

In den Vergleich **4/7** sollte auch der kürzlich synthetisierte Komplex **8**⁹⁾ einbezogen werden. Hier sind ein längerer Metall–C_{Carben}-Abstand (213.0 pm) sowie praktisch gleiche Bindungslängen für die C–C-Bindungen (138.5 und 138.6 pm) gefunden worden, was für eine – verglichen mit **4** – deutlich stärkere konjugative Wechselwirkung der Dimethylaminogruppe mit dem Chrompentacarbonylfragment spricht (vgl. **4t***).

Die Bildung von **4** und **6** dürfte in völliger Analogie zum Einschub von einfacheren Nitrilen in eine Carben–Metall-Bindung erfolgen. Cyanamide reagieren nach H. Fischer^{5,10)} glatt mit **1** und anderen Carbenkomplexen. Aus Dimethylcyanamid beispielsweise erhält man bereits bei Raumtemperatur den oben diskutierten Insertionskomplex **7**. Andere Nitrile gehen die analoge Reaktion erst bei wesentlich höheren Temperaturen ein (z. B. Acetonitril bei 80°C)⁷⁾. Dagegen gelang es uns nicht, β-Dimethylacrylnitril mit **1** umzusetzen; es erfolgt weder Cyclopropanbildung noch Insertion in die C–Metall-Bindung.

Die Reaktion von Dimethylcyanamid zu **7** wird mit einem nucleophilen Angriff des elektronenreichen Nitril-Stickstoffatoms auf das Carben-Kohlenstoffatom in **1**, Ringschluß zu einem 1,3-Chroma-Azetin und elektrocyclischer Ringöffnung zu **7** plausibel gedeutet^{5,10)}. Das vinyloge Cyanamid **3** und auch **5** dürften einem ähnlichen Mechanismus folgen.



Das chemische Verhalten der an Luft stabilen alkenylsubstituierten Carben-Komplexe **4** und **6** ist bisher nicht erschlossen. Additionen an die Doppelbindung oder De-komplexierung des Carben-Liganden gelangen noch nicht. Mit überschüssigem Pyrrolidin wird der Dimethylamino-substituent verdrängt und es bildet sich der neue Komplex **9** in guter Ausbeute. Nach diesem Muster dürften auch andere Aminogruppen einzuführen sein^{10,11}.

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Förderung unserer Untersuchungen. Der Firma *Dynamit Nobel* danken wir für Chemikalien.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman IR 5a. — ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360, Bruker WM 300 (interner Standard TMS). — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WM 300 (interner Standard CDCl₃ oder CD₂Cl₂). — UV-Spektren: Beckman 5240. — Massenspektren: Varian MAT 311 A. — Schmelzpunkte: Kofler-Heiztischmikroskop (Reichert), korrigiert; SMP-20 (Büchi), unkorrigiert.

Pentacarbonyl⟨(2-dimethylaminoethenyl)⟩[(methoxy)phenylmethyl-ethylenamino]carben⟩chrom (**4**): Eine Lösung von 1.56 g (5.00 mmol) Carben-Komplex **1** und 0.481 g (5.00 mmol) **3** in 20 ml *n*-Octan wird unter N₂ 11.5 h auf 110°C erhitzt. Die erhaltene rote Lösung wird im Vakuum konzentriert (70°C/0.02 Torr), der Rückstand wird mit Diethylether angerieben. Man erhält 1.08 g (53%) **4** als orangefarbene Kristalle vom Schmp. 115–120°C (Zers.). Die Probe für die Elementaranalyse und die Kristallstrukturanalyse wird erneut aus Diethylether umkristallisiert (Schmp. 120–122°C, Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, –50°C, 300 MHz): δ = 7.72–7.64, 7.45–7.40 (2 m, 2H, 3H, Ph), Signale für **4t** 7.11 und 6.03 (2 d, *J* = 11.9 Hz, je 1H, 8-H, 7-H), 3.90 (s, 3H, OMe), 3.06 und 3.01 (2 s, je 3H, NMe₂); Signale für **4c** 7.94 und 5.75 (2 d, *J* = 12.0 Hz, je 1H, 8-H, 7-H), 3.85 (s, 3H, OMe), 3.31 und 2.92 (2 s, je 3H, NMe₂); Integralverhältnis der Signale von **4t** und **4c** 4:1; Numerierung siehe Abb. 1. — ¹³C-NMR-Daten siehe Tab. 1. — UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 407 nm (4.110), 330 (4.297), 250 (4.604), 226 (4.603). — IR (KBr): ν̄ = 3080, 3000, 2940, 2840 cm⁻¹ (C–H), 2020, 2000–1800 (C=O), 1690, 1600 (C=N, C=C). — MS (FD): *m/z* = 408 (100) [M⁺].

C₁₈H₁₆CrN₂O₆ (408.3) Ber. C 52.95 H 3.95 N 6.86
Gef. C 52.78 H 3.85 N 6.92

Pentacarbonyl⟨(2-methoxyethenyl)⟩[(methoxy)phenylmethyl-ethylenamino]carben⟩chrom (**6**): Analog zur Darstellung von **4** erhält man aus 1.56 g (5.00 mmol) **1** und 0.415 g (5.00 mmol) **5** nach 18 h bei 110°C 0.750 g (38%) **6** (Schmp. 69–71°C). Umkristallisieren aus Diethylether liefert 0.336 g (17%) analysenreines **6** in kirschroten Kristallen vom Schmp. 70–72°C. Durch Chromatographie der Mutterlauge an Kieselgel (Petrolether/Essigsäure-ethylester, 4:1) gewinnt man weitere 0.120 g vom Schmp. 68–71°C. Die Gesamtausbeute an **6** beträgt 23%. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 20°C, 300 MHz): δ = 7.65–7.55, 7.55–7.40 (2 m, 2H, 3H, Ph), 7.32 und 6.38 (2 d, *J* = 12.2 Hz, je 1H, CH=CH), 3.92 und 3.80 (2 s, je 3H, OMe). — ¹³C-NMR-Daten siehe Tab. 1. — UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 421 nm (3.821), 284 (4.418, Schulter), 250 (4.668), 227 (4.592, Schulter). — IR (KBr): ν̄ = 3100, 3040, 2980, 2960, 2940, 2860, 2840 cm⁻¹ (C–H), 2060, 2000–1800 (C=O), 1740, 1580, 1490 (C=N, C=C). — MS (FD): *m/z* = 395 (100) [M⁺].

C₁₇H₁₃CrNO₇ (395.3) Ber. C 51.66 H 3.32 N 3.74
Gef. C 52.13 H 3.38 N 3.61

Tab. 2. Atomkoordinaten von **4** [$\times 10^4$] und isotrope thermische Parameter [pm²] (U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.)

	x	y	z	U_{eq}
Cr	2787(1)	6786(1)	6339(1)	3.0(1)
C(1)	1865(3)	5370(3)	5581(2)	4.0(2)
O(1)	1359(3)	4468(3)	5162(2)	6.8(2)
C(2)	3282(3)	5557(4)	7198(2)	4.0(2)
O(2)	3563(3)	4802(3)	7727(2)	6.0(1)
C(3)	3768(3)	8077(4)	7166(2)	4.3(2)
O(3)	4367(3)	8824(3)	7691(2)	7.8(2)
C(4)	1279(3)	7338(3)	6312(2)	3.7(2)
O(4)	379(2)	7709(3)	6287(2)	5.6(1)
C(5)	4196(4)	6431(4)	6230(2)	4.8(2)
O(5)	5031(3)	6264(3)	6132(2)	8.5(2)
C(6)	2212(3)	8203(3)	5382(2)	2.9(1)
C(7)	3018(3)	9268(3)	5433(2)	3.1(1)
C(8)	2596(3)	10235(3)	4824(2)	3.2(1)
N(1)	3262(3)	11249(3)	4797(2)	4.0(1)
C(9)	2657(4)	12234(4)	4122(3)	5.6(2)
C(10)	4603(4)	11510(4)	5459(3)	6.9(2)
C(11)	271(3)	7568(3)	4046(2)	2.8(1)
C(12)	733(3)	6645(3)	3653(2)	3.0(1)
C(13)	-119(3)	5741(3)	3047(2)	4.2(2)
C(14)	332(4)	4867(4)	2690(2)	5.3(2)
C(15)	1608(4)	4912(4)	2916(2)	5.0(2)
C(16)	2443(4)	5802(4)	3514(2)	4.7(2)
C(17)	2015(3)	6667(3)	3882(2)	3.9(2)
O(6)	-1034(2)	7691(2)	3595(1)	3.6(1)
N(2)	966(2)	8203(2)	4726(1)	2.9(1)
C(18)	-1584(3)	8533(4)	3938(2)	4.6(2)

Tab. 3. Bindungslängen [pm] in **4**

Cr–C(1)	189.5(3)	Cr–C(2)	186.2(4)
Cr–C(3)	187.9(3)	Cr–C(4)	189.9(4)
Cr–C(5)	187.7(5)	Cr–C(6)	210.4(3)
C(1)–O(1)	113.9(4)	C(2)–O(2)	115.1(5)
C(3)–O(3)	114.0(4)	C(4)–O(4)	113.8(5)
C(5)–O(5)	114.5(7)	C(6)–C(7)	141.8(5)
C(6)–N(2)	134.8(3)	C(7)–C(8)	137.5(4)
C(8)–N(1)	131.9(5)	N(1)–C(9)	146.2(5)
N(1)–C(10)	145.0(4)	C(11)–C(12)	147.8(5)
C(11)–O(6)	134.7(3)	C(11)–N(2)	126.6(3)
C(12)–C(13)	138.9(4)	C(12)–C(17)	138.1(5)
C(13)–C(14)	139.0(6)	C(14)–C(15)	137.7(7)
C(15)–C(16)	136.6(5)	C(16)–C(17)	138.0(6)
O(6)–C(18)	143.5(5)		

Tab. 4. Bindungswinkel [°] in **4**

C(1)–Cr–C(2)	87.1(1)	C(1)–Cr–C(3)	175.0(1)
C(2)–Cr–C(3)	87.9(2)	C(1)–Cr–C(4)	91.6(2)
C(2)–Cr–C(4)	93.7(2)	C(3)–Cr–C(4)	89.6(2)
C(1)–Cr–C(5)	88.8(2)	C(2)–Cr–C(5)	95.2(2)
C(3)–Cr–C(5)	90.8(2)	C(4)–Cr–C(5)	171.1(2)
C(1)–Cr–C(6)	93.7(1)	C(2)–Cr–C(6)	178.7(2)
C(3)–Cr–C(6)	91.3(1)	C(4)–Cr–C(6)	85.2(1)
C(5)–Cr–C(6)	85.9(2)	Cr–C(1)–O(1)	176.0(3)
Cr–C(2)–O(2)	178.5(4)	Cr–C(3)–O(3)	177.2(4)
Cr–C(4)–O(4)	177.7(3)	Cr–C(5)–O(5)	176.5(3)
Cr–C(6)–C(7)	123.5(2)	Cr–C(6)–N(2)	118.7(2)
C(7)–C(6)–N(2)	117.3(3)	C(6)–C(7)–C(8)	122.7(2)
C(7)–C(8)–N(1)	128.0(2)	C(8)–N(1)–C(9)	121.5(2)
C(8)–N(1)–C(10)	122.4(3)	C(9)–N(1)–C(10)	115.9(3)
C(12)–C(11)–O(6)	112.4(2)	C(12)–C(11)–N(2)	126.8(3)
O(6)–C(11)–N(2)	120.8(3)	C(11)–C(12)–C(13)	120.4(3)
C(11)–C(12)–C(17)	120.7(3)	C(13)–C(12)–C(17)	118.9(4)
C(12)–C(13)–C(14)	119.8(4)	C(13)–C(14)–C(15)	120.6(3)
C(14)–C(15)–C(16)	119.4(4)	C(15)–C(16)–C(17)	120.7(4)
C(12)–C(17)–C(16)	120.5(3)	C(11)–O(6)–C(18)	116.7(2)
C(6)–N(2)–C(11)	137.8(3)		

Pentacarbonyl[(methoxy)phenylmethylenamino](2-pyrrolidinoethenyl)carbenchrom (**9**): Eine Lösung von 0.408 g (1.00 mmol) Carben-Komplex **4** und 0.142 g (2.00 mmol) Pyrrolidin in 10 ml Diethylether wird unter Stickstoffatmosphäre 20 h bei Raumtemp. gerührt. Man gibt 10 ml Wasser zu und extrahiert die wäßrige Phase so lange mit Diethylether, bis diese nur noch schwach gelb ist. Die organische Phase wird mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Man erhält 0.420 g (94%) rohes **9** (Schmelzbereich 89–96°C). Umkristallisieren aus Diethylether liefert 0.264 g (61%) reines **9** als orange Kristalle vom Schmp. 99–102°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 20°C, 60 MHz): δ = 7.85–7.25 (m, 6H, Ph, 8-H), 5.89 (d, J = 12 Hz, 1H, 7-H), 3.91 (s, 3H, OMe), 3.7–3.2 und 2.2–1.8 (2 m, je 4H, CH₂). — ¹³C-NMR-Daten siehe Tab. 1. — UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 410 (4.155), 335 (4.300), 248 (4.646), 224 (4.713). — IR (KBr): ν̄ = 3060, 3010, 2980, 2960, 2940, 2920, 2880 cm⁻¹ (C–H), 2050, 2000–1800 (C=O), 1690 (C=N), 1565, 1490 (C=C). — MS (FD): m/z = 434 (100) [M⁺].

C₂₀H₁₈CrN₂O₆ (434.4) Ber. C 55.30 H 4.18 N 6.45
Gef. C 55.65 H 4.27 N 6.17

Röntgenstrukturanalyse von **4**

Kristalldaten: C₁₈H₁₆CrN₂O₆, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, Z = 4, a = 12.226(3), b = 9.998(2), c = 1900.1(4) pm, β = 122.81(2)°, V = 1952 · 10⁶ pm³, D_{ber} = 1.39 g/cm³, μ(Mo-Kα) = 6.0 cm⁻¹. — Von einem geeigneten Kristall von **4** (aus Diethylether kristallisiert) wurden bei –53°C auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-Kα (λ = 71.069 pm) im ω-scan (Δω = 1°, scan rate 2.0 ≤ ω ≤ 29.3°/min) im Bereich 4.0 ≤ 2θ ≤ 52.0° 4267 Reflexe gemessen. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden unter Verwendung des Programms SHELXTL gelöst. Die Verfeinerung von 244 Parametern mit 3064 Struktur-faktoren [F_o ≥ 1.5σ(F_o)] führte unter Annahme von idealisierter

Geometrie für die Wasserstoffatome zu R = 0.050 und R_w = 0.50¹².

CAS-Registry-Nummern

1: 27436-93-7 / **3**: 35520-41-3 / **4c**: 120575-30-6 / **4t**: 120496-39-1 / **5**: 69194-03-2 / **6**: 120496-40-4 / **9**: 120496-41-5 / Pyrrolidin: 123-75-1

- ¹⁾ A. Wienand, H.-U. Reißig, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 2315.
- ²⁾ Kurze Übersicht: H.-U. Reißig, *Organometallics in Organic Synthesis* (H. Werner, G. Erker, Eds.), Springer-Verlag, Berlin 1989.
- ³⁾ E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **103** (1970) 1273. — K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1356.
- ⁴⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 229, Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- ⁵⁾ H. Fischer, U. Schubert, R. Märkl, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3412.
- ⁶⁾ H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **263** (1984) 201. — F. Seitz, H. Fischer, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **287** (1985) 87.
- ⁷⁾ D. C. Yang, V. Dragisich, W. D. Wulff, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 307.
- ⁸⁾ G. Huttner, S. Lange, *Chem. Ber.* **103** (1970) 3149. — K. H. Dötz, W. Kuhn, K. Ackermann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1351.
- ⁹⁾ Der Komplex wurde durch eine Kondensationsreaktion gewonnen: L. Lattuada, E. Licandro, A. Papagni, S. Maiorana, A. Chiesi Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1092.
- ¹⁰⁾ H. Fischer, R. Märkl, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3683.
- ¹¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur (24. Mai 1989): Interessante verwandte Chromkomplexe mit 2-Azaallenyl-Liganden wurden kürzlich beschrieben: R. Aumann, S. Althaus, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **122** (1989) 357.
- ¹²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7541 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53690, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[62/89]