

Alkenylcarben-Chrom- und -Wolframkomplexe; Protonierung und Aktivierung durch Elektronenziehende Substituenten

Rudolf Aumann^{a*}, Peter Hinterding^a, Carl Krüger^b und Peter Betz^b

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

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 13. Februar 1990

Key Words: Carbene complexes of chromium and tungsten / Alkenylcarbene complexes, protonation of / β -(Acylamino)alkenyl complexes of chromium / Activated aminocarbene complexes / 1-Metalla-1,3-dienes

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 46¹⁾. – Alkenylcarbene Chromium and Tungsten Complexes; Proton Addition and Activation by Electron-Withdrawing Substituents

Alkenylcarbene complexes $L_nM=C(OEt)-CH=C(R)NMe_2$ [**1**, $L_nM = Cr(CO)_5, W(CO)_5$; $R = H, CH_3, C_6H_5$] add HBF_4 in ether to give novel cationic carbene complexes $[L_nM=C(OEt)-CH_2-C(R)=NMe_2]BF_4$ (**3**) by protonation at C-2 of the $=C-C=C$ ligand. The addition of HBF_4 to **7** leads to the formation of the cyclic carbene complexes **8**. Structures of **3** and **8** are assigned spectroscopically. X-ray data are reported for **8a**. Pro-

tonation of **1** and **7** results in a strong deshielding of the carbene carbon atoms, which parallels an increase of reactivity at the $M=C$ bonds. An activation of the $M=C$ bond has also been achieved by electron-withdrawing substituents like *N*-acyl groups. We report on the first synthesis of $[\beta$ -(acylamino)alkenyl]carbene complexes **13**, which are more reactive than β -(aminoalkenyl)carbene complexes **7**.

Alkenylcarben-Komplexe (= 1-Metalla-1,3-diene²⁾) **A** weisen ein konjugiertes 4- π -Elektronensystem auf, das Cycloadditionen dieser Verbindungen mit Olefinen, Acetylenen, Kohlenmonoxid oder Isocyaniden ermöglicht. Dabei werden $=C-C=C$ -Liganden auf die organischen Substrate übertragen. In vielen Fällen unterscheiden sich die (Metallinduzierten) Verknüpfungsmuster dieser Reaktionen erheblich von denen „klassischer“ Syntheseverfahren mit C_3 -Bausteinen. Sie verdienen daher besondere Aufmerksamkeit. Dennoch steht ihre systematische Erforschung noch aus. Die bislang bekannten Reaktionen dieser Verbindungen lassen sich in zwei Gruppen zusammenfassen, aus denen der potentielle Wert von 1-Metalla-1,3-dienen **A** als Synthesebausteine deutlich wird:

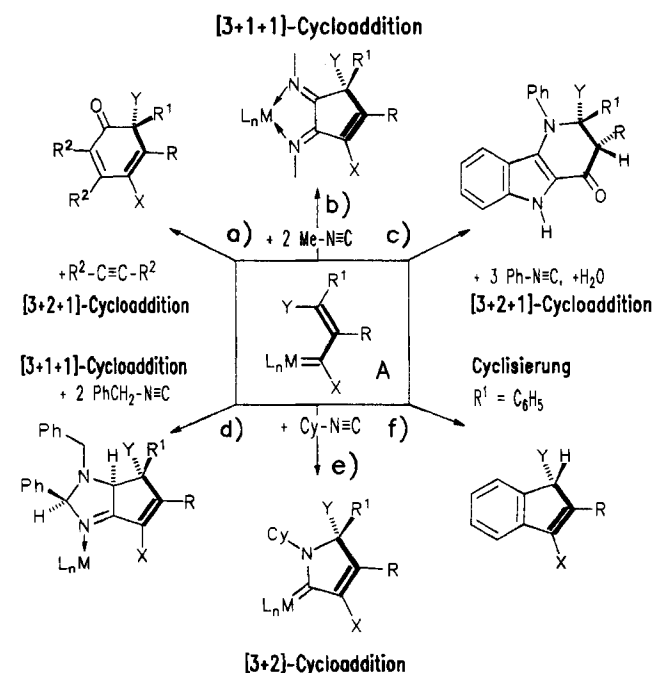
a) Cycloadditionen von **A** unter Bildung fünf- bzw. sechsgliedriger Carbocyclen oder N-Heterocyclen (Schema 1),

b) Additions-, Substitutions- und Eliminierungsreaktionen (Schema 2).

Durch Umsetzung von **A** mit 1,3-Dienen erhält man Cyclohexenderivate³⁾, mit Alkinen Cyclohexadienone⁴⁾ [Schema 1, a)], mit Methylisocyanid Bis(imino)cyclopentene⁶⁾ [Schema 1, b)], mit Arylisocyaniden δ -Carbolinone⁵⁾ [Schema 1, c)], mit Benzylisocyanid 3-Imidazolin-Komplexe⁶⁾ [Schema 1, d)], mit (sperrigen) Isocyaniden Pyrroliden-Komplexe⁷⁾ [Schema 1, e)] und aus diesen Pyrrole⁷⁾, durch Cyclisierung von 3-Aryl-Derivaten ($R^1 = \text{Aryl}$) Indene⁸⁾ [Schema 1, f)].

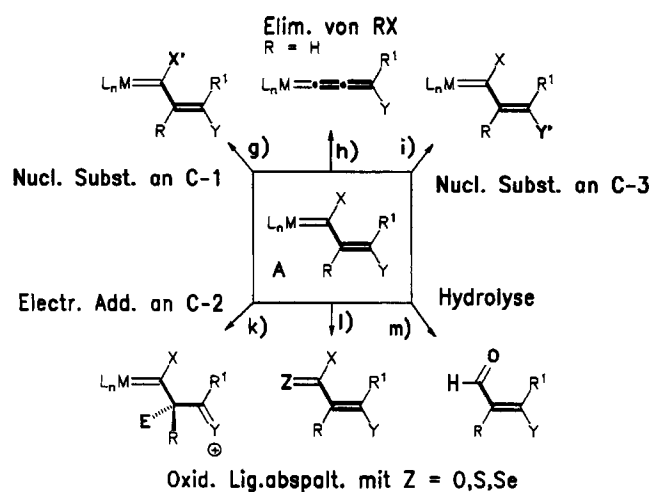
Die Modifizierung der C_3 -Einheit von **A** kann durch nucleophile Substitution an C-1⁹⁾ [Schema 2, g)], Eliminierung

Schema 1. Fünf- und sechsgliedrige Carbocyclen sowie N-Heterocyclen durch metallinduzierte Cycloadditionen a)–f) von 1-Metalla-1,3-dienen **A** [$L_nM = Cr(CO)_5, W(CO)_5$; X, Y = O(Alkyl), S(Alkyl), N(Alkyl)₂, H, Alkyl, Aryl]



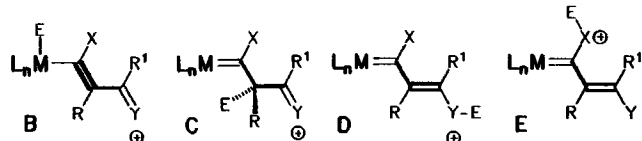
von RX ($R = H$)¹⁰⁾ [Schema 2, h)], nucleophile Substitution an C-3¹¹⁾ [Schema 2, i)], elektrophile Addition an C-2 [Schema 2, k)] (s.u.), oxidative Ligandenabspaltung mit

Schema 2. Modifizierung der C₃-Einheit von 1-Metalla-1,3-dienen A durch nucleophile Substitution, Eliminierung und elektrophile Additionsreaktionen, oxidative Ligandenabspaltung und Hydrolyse

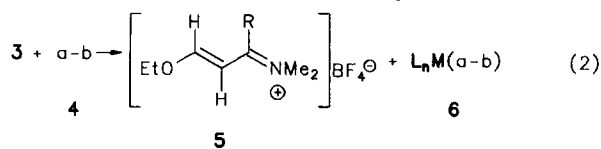
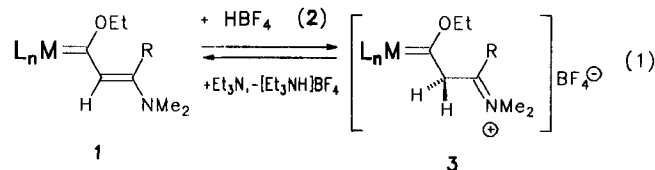


Z = O, S, Se [Schema 2, l)]¹², Hydrolyse [Schema 2, m)]¹² oder Polymerisation der C=C-Bindung¹³ erfolgen.

Gegenstand vorliegender Untersuchung ist die Aktivierung^{1,14} von 1-Metalla-1,3-dienen A durch Addition von Elektrophilen bzw. Einführung Elektronen-ziehender Substituenten. Grundsätzlich könnten Elektrophile E[⊕] an A sowohl am Metall, an C-2 als auch an freien Elektronen-paaren von eventuell vorhandenen Heteroatomen X und Y zu Verbindungen B–E addiert werden.



Als Prototyp der elektrophilen Addition an 1-Metalla-1,3-diene A untersuchten wir Protonierungsreaktionen an 1 und 7. Aus etherischen Lösungen von 1a–c (Tab. 1) scheiden sich bei Zugabe von HBF₄ (2) kationische Carbenkomplexe 3a–c [Gl. (1)] als gelbe, salzartige Festkörper ab. Diese sind in kristallinem Zustand unter Feuchtigkeitsausschluß bei 20°C beständig.



3,5b: R = H
c: R = Ph
4,6b: a–b = CO
c: a–b = LiBr

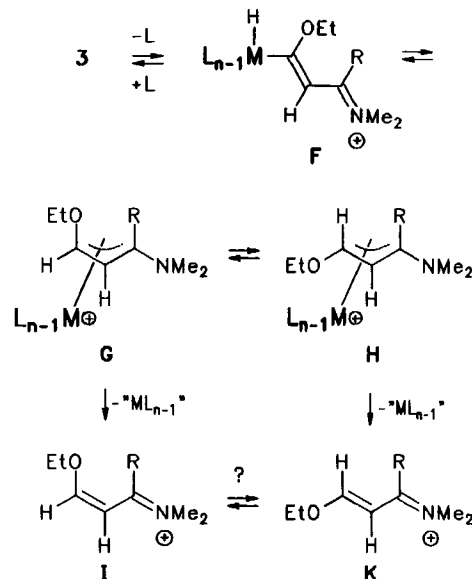
Die Protonierung von 1 [Gl. (1)] erfolgt ausschließlich an C-2 und liefert Verbindungen vom Typ C. Bei diesen ist die

π-Wechselwirkung zwischen dem Carbenkohlenstoff und der Aminogruppe aufgehoben. Dadurch wird eine Tieffeld-Verschiebung der Resonanzsignale von C-1 um 45–57 ppm (Tab. 1) bewirkt. Verbindungen 3 weisen somit spektroskopische Merkmale von Alkoxy-carben-Komplexen auf, die als solche erwartungsgemäß wesentlich reaktiver sind als vinyloge Aminocarben-Komplexe vom Typ 1.

Die Protonierung von 1 ist reversibel [Gl. (1)]. In Gegenwart von Wasser oder Et₃N liefert 3 unter Deprotonierung den Ausgangskomplex 1. Spektroskopische Hinweise auf isomere Strukturen vom Typ B, D oder E im Gleichgewicht mit C wurden nicht gefunden. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß entsprechende Derivate als reaktive Zwischenstufen von 3 auftreten (vgl. Verbindung F).

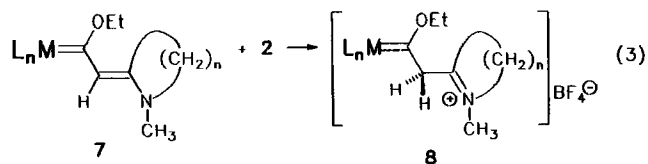
Im Gegensatz zu kristallinem 3 sind Lösungen dieser Verbindungen bei 20°C instabil. In Aceton zerfällt 3b zu 5b (R = H)¹⁵ und W(CO)₆ (6b, a–b = CO) [Gl. (2)]. Die Reaktion verläuft in Gegenwart anionischer Nucleophile (z. B. Br[⊖]) besonders einheitlich. So liefert z. B. 3c in Aceton bei 20°C nach Zusatz von LiBr den Komplex Li[W(CO)₅Br] (6c, a–b = LiBr) und den kationischen *trans*-Enolether 5c [R = C₆H₅, ³J(1-H,2-H) = 11.5 Hz] [Gl. (2)].

Die Abspaltung von Liganden 5 aus den Metallkomplexen 3 könnte über Metallhydride F verlaufen, die ihrerseits unter reduktiver Eliminierung zu (instabilen) kationischen Allylkomplexen G und H isomerisieren. Diese enthalten als Liganden die Enolether I bzw. K. Letztere weisen die bei 5 experimentell gefundene (thermodynamisch begünstigte) *trans*-Konfiguration auf.



Untersuchungen an cyclischen Systemen

Kationische Carbenkomplexe 8 vom Typ C lassen sich von cyclischen Vorstufen 7¹⁶) ableiten. So addiert 7a–c in



Tab. 1. Substitutionsmuster und Vergleich der chemischen Verschiebungen einiger charakteristischer ^{13}C -NMR-Signale von **1** mit **3** sowie von **7** mit **8** bzw. **13** (Lsm = Lösungsmittel)

	L_nM	R	$\delta(\text{C-1})$	$\delta(\text{C-2})$	$\delta(\text{C-3})$	$\delta(\text{OCH}_2)$	Lsm.
(E)- 1a	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	CH_3	286.7	118.6	156.0	73.8	a)
(E)- 1b-s-trans	$\text{W}(\text{CO})_5$	H	b)	120.4	149.7	76.4	c)
(E)- 1b-s-cis	$\text{W}(\text{CO})_5$	H	262.4	111.9	173.6	67.9	c)
(E)- 1c	$\text{W}(\text{CO})_5$	C_6H_5	271.5	121.0	158.8	75.6	d)
3a	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	CH_3	344.3	68.6	186.5	81.1	c)
3b	$\text{W}(\text{CO})_5$	H	316.3	64.2	176.1	83.0	c)
3c	$\text{W}(\text{CO})_5$	C_6H_5	315.8	71.5	183.6	83.2	c)

	L_nM	n	$\delta(\text{C-1})$	$\delta(\text{C-2})$	$\delta(\text{C-3})$	$\delta(\text{OCH}_2)$	Lsm.
(E)- 7a	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	4	282.2	117.2	157.2	73.6	a)
(E)- 7b	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	5	285.6	118.7	163.1	73.3	a)
(E)- 7c	$\text{W}(\text{CO})_5$	4	262.7	119.9	160.0	76.5	a)
8a	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	4	344.7	67.5	185.9	81.1	c)
8b	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	5	344.4	69.4	191.1	80.9	c)
8c	$\text{W}(\text{CO})_5$	4	316.7	69.8	186.3	83.0	c)
(E)- 13a	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	2	316.9	119.3	151.4	75.8	a)
(E)- 13b	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	2	316.4	121.1	150.1	75.9	a)
13c	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	3	322.8	124.3	144.6	76.2	a)

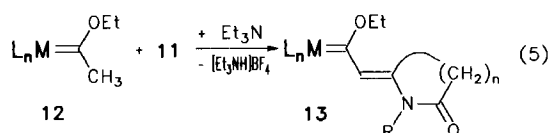
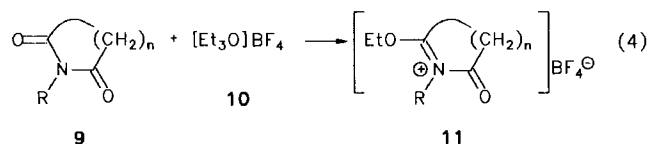
a) In $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (3:1). — b) Nicht ermittelt. — c) In CD_3COCD_3 , — d) In CDCl_3 .

Ether ein Äquivalent HBF_4 (**2**) zu salzartigen Carbenkomplexen **8a–c** [Gl. (3), Tab. 1].

Charakteristisch für **8** sind die ^{13}C -NMR-Resonanzsignale von C-1 bis -3 (Tab. 1), die ähnliche chemische Verschiebungen aufweisen wie bei **3** (s.o.). C-1 von **8** liegt im Bereich von Ethoxycarben-Komplexen, so daß man (wie bei **3**, s.o.) auch in diesem Fall eine Reaktivitätssteigerung der $\text{M}=\text{C}$ -Bindung als Folge der Protonierung an C-2 erwarten kann.

Ähnlich wie die Protonierung von **1** oder **7** an C-2 bewirkt auch die Einführung elektronenziehender Substituenten mit (–)-M-Effekt an der β -Aminogruppe¹⁶⁾ offensichtlich eine Reaktivitätssteigerung von Metalladienen **A**. Zur Überprüfung dieser These haben wir (erstmalig) vinyloge β -(Acylamino)carben-Komplexe **13** hergestellt, deren $\delta(\text{C-1})$ -Werte in der Tat im gleichen Bereich liegen, wie die von **3** und **8** (Tab. 1).

Wir erhielten **13** durch Kondensation von Methylcarben-Komplexen **12** mit cyclischen Imiden **9**¹⁶⁾. Dazu wurden letztere mit einem Oxoniumsalz **10** durch Alkylierung am Carbonylsauerstoff unter Bildung von Iminiumsalzen **11**¹⁷⁾ aktiviert [Gl. (4)], die sich anschließend mit **12** in Gegenwart von Et_3N zu **13** kondensieren ließen [Gl. (5)]^{16,18)}.



$L_nM = \text{Cr}(\text{CO})_5$; **9**, **11**, **13**: $n = 2, 3$; R = CH_3 , C_6H_5

Die Konfiguration von (E)-**12a** folgt aus ^1H -NOE-Messungen, die bei Bestrahlung von 2-H eine Intensitätssteigerung des NCH_3 -Signals um 15% ergaben.

Kristallstrukturanalyse von **8a**

Die Strukturanalyse von **8a** ergab für oktaedrische Carben-Chromkomplexe typische geometrische Daten¹⁹⁾. Der $\text{Cr}=\text{C}$ -Abstand beträgt 2.023(3) Å, der $\text{C}-\text{O}$ -Abstand beläuft sich bei charakteristisch aufgeweitetem $\text{Cr}=\text{C}-\text{O}$ -Winkel [134.3(2)°] auf 1.306(4) Å. Die planare Carbeneinheit (Abb. 1) ist um 35.4° um die Basisebene des oktaedrischen Metalls gedreht. Der Torsionswinkel $\text{Cr}-\text{C}6-\text{C}9-\text{C}10$ beträgt 149.2°. Wie die Summe der Bindungswinkel an C10 ausweist, liegt dieses Atom bei geringfügiger Aufweitung des Winkels $\text{C}9-\text{C}10-\text{N}$ [122.3(3)°] ebenso wie das cyclische Immonium-Stickstoffatom sp^2 -hybridisiert vor. Der $\text{C}10-\text{N}^\oplus$ -Abstand der Immonium-Gruppe im Ring liegt mit 1.277(4) Å etwas unterhalb des Erwartungswertes (1.31 Å²⁰⁾). Wie Abb. 2 der Molekülpackung zeigt, sind die Kationen und BF_4^- -Anionen in der Elementarzelle gut getrennt und ohne bindende Wechselwirkungen.

Einzelheiten der Struktur sowie Atomparameter und ausgewählte Bindungsdaten sind in den Tabellen 2, 3 und 4 zusammengefaßt.

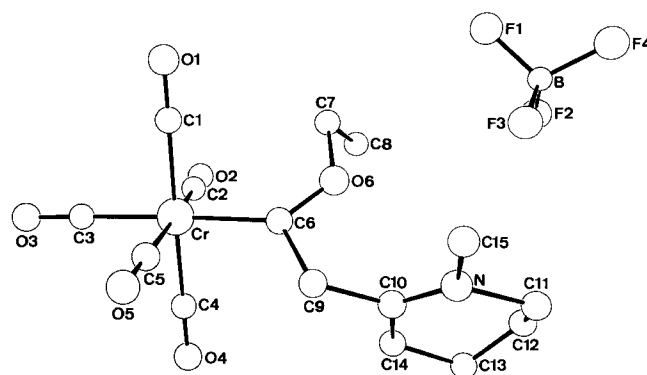


Abb. 1. Molekülstruktur von **8a** im Kristall

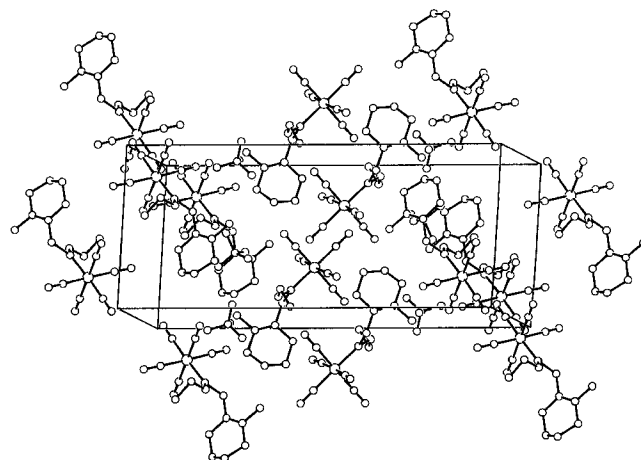


Abb. 2. Packung der Elementarzelle von **8a**

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] von **8a**

Cr - C(1)	1.914(3)	C(6) - Cr - C(5)	88.7(1)
Cr - C(2)	1.894(3)	C(6) - Cr - C(4)	89.0(1)
Cr - C(3)	1.886(4)	C(6) - Cr - C(3)	175.6(1)
Cr - C(4)	1.884(4)	C(6) - Cr - C(2)	95.7(1)
Cr - C(5)	1.907(4)	C(6) - Cr - C(1)	90.0(1)
Cr - C(6)	2.023(3)	C(5) - Cr - C(4)	89.2(2)
O(1) - C(1)	1.132(4)	C(5) - Cr - C(3)	87.0(1)
O(2) - C(2)	1.137(4)	C(5) - Cr - C(2)	174.4(1)
O(3) - C(3)	1.144(5)	C(5) - Cr - C(1)	91.6(1)
O(4) - C(4)	1.137(5)	C(4) - Cr - C(3)	90.2(2)
O(5) - C(5)	1.127(4)	C(4) - Cr - C(2)	87.4(1)
O(6) - C(6)	1.306(4)	C(4) - Cr - C(1)	178.7(2)
O(6) - C(7)	1.464(4)	C(3) - Cr - C(2)	88.5(1)
N - C(10)	1.277(4)	C(3) - Cr - C(1)	90.8(1)
N - C(11)	1.499(5)	C(2) - Cr - C(1)	91.9(1)
N - C(15)	1.460(5)	C(7) - O(6) - C(6)	123.9(3)
C(6) - C(9)	1.543(4)	C(15) - N - C(11)	114.1(3)
C(7) - C(8)	1.494(6)	C(15) - N - C(10)	123.8(3)
C(9) - C(10)	1.502(5)	C(11) - N - C(10)	122.1(3)
C(10) - C(14)	1.493(5)	O(1) - C(1) - Cr	179.6(3)
C(11) - C(12)	1.491(7)	O(2) - C(2) - Cr	176.1(3)
C(12) - C(13)	1.403(9)	O(3) - C(3) - Cr	178.8(3)
C(13) - C(14)	1.489(7)	O(4) - C(4) - Cr	179.0(3)
B - F(1)	1.361(6)	O(5) - C(5) - Cr	176.3(3)
B - F(2)	1.327(6)	C(9) - C(6) - O(6)	104.4(3)
B - F(3)	1.282(6)	C(9) - C(6) - Cr	121.2(2)
B - F(4)	1.349(6)	O(6) - C(6) - Cr	134.3(2)
		C(8) - C(7) - O(6)	108.0(3)
		C(10) - C(9) - C(6)	113.2(3)
		C(14) - C(10) - C(9)	115.6(3)
		C(14) - C(10) - N	122.1(3)
		C(9) - C(10) - N	122.3(3)
		C(12) - C(11) - N	112.5(4)
		C(13) - C(12) - C(11)	115.9(5)
		C(14) - C(13) - C(12)	113.1(4)
		C(13) - C(14) - C(12)	116.7(3)

Tab. 3. Atomkoordinaten von **8a**. $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j \cdot \bar{a}_i$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cr	0.2798(1)	0.4406(1)	0.3374(1)	0.038
O(1)	0.5397(3)	0.3830(1)	0.5117(3)	0.076
O(2)	0.5206(3)	0.5277(1)	0.2508(3)	0.076
O(3)	0.1953(3)	0.5182(1)	0.5561(3)	0.076
O(4)	0.0282(4)	0.4984(1)	0.1603(3)	0.092
O(5)	0.0052(3)	0.3675(1)	0.4318(3)	0.079
O(6)	0.4496(2)	0.3675(1)	0.1375(2)	0.051
N	0.2419(3)	0.2870(1)	-0.0417(3)	0.042
C(1)	0.4427(4)	0.4042(1)	0.4469(3)	0.049
C(2)	0.4344(4)	0.4936(1)	0.2825(3)	0.048
C(3)	0.2287(4)	0.4892(1)	0.4734(4)	0.050
C(4)	0.1223(4)	0.4762(1)	0.2266(4)	0.053
C(5)	0.1106(4)	0.3931(1)	0.3967(3)	0.049
C(6)	0.3189(4)	0.3850(1)	0.1947(3)	0.040
C(7)	0.6156(4)	0.3894(2)	0.1647(4)	0.057
C(8)	0.6621(5)	0.4235(2)	0.0510(5)	0.079
C(9)	0.1766(4)	0.3498(1)	0.1340(3)	0.046
C(10)	0.1992(4)	0.3355(1)	-0.0058(3)	0.042
C(11)	0.2682(5)	0.2733(2)	-0.1810(4)	0.066
C(12)	0.2903(8)	0.3239(3)	-0.2619(5)	0.126
C(13)	0.1820(7)	0.3680(2)	-0.2401(5)	0.096
C(14)	0.1700(5)	0.3819(2)	-0.1001(4)	0.068
C(15)	0.2656(4)	0.2400(2)	0.0468(4)	0.066
B	0.7835(6)	0.2737(2)	-0.0719(5)	0.067
F(1)	0.8662(3)	0.2911(1)	0.0382(3)	0.111
F(2)	0.7891(6)	0.3150(1)	-0.1569(4)	0.169
F(3)	0.6339(3)	0.2626(2)	-0.0464(5)	0.194
F(4)	0.8627(4)	0.2290(1)	-0.1178(3)	0.137

Tab. 4. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **8a**^{a)}

Formel $C_{15}H_{18}CrNO_6 \cdot BF_4$, Molmasse 447.1,
 Kristallgröße 0.32 x 0.47 x 0.18 mm, gelb/orange,
 $a = 8.121(1)$, $b = 24.043(4)$, $c = 10.311(1)$ Å,
 $\beta = 92.50(1)^\circ$, $V = 2011.3$ Å³, $d_{ber.} = 1.48$ g cm⁻³,
 $\mu = 6.17$ cm⁻¹, $\lambda = 0.71069$ Å, $F(000) = 912$,
 Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$,
 Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode $\omega / 2\theta$,
 Mo- K_α -Strahlung, $(\sin \theta/\lambda)_{max.} = 0.65$,
 gemessene Reflexe 9699 ($\pm h, \pm k, +l$),
 unabhängige Reflexe 4594,
 davon beobachtete Reflexe 3157 ($I > 2\sigma(I)$),
 253 verfeinerte Parameter,
 Lösung der Struktur mit Schweratom-Methode,
 Positionen der H-Atome lokalisiert, nicht verfeinert,
 $R = 0.049$, $R_w = 0.051$ ($w = 1/\sigma^2(I)$),
 EOF = 2.26, max. Restelektronendichte 0.52 eÅ⁻³,
 geringe konformative Fehlordnung um C(12).

a) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54411, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

P. H. und P. B. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. — ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker WM 300 und WM 360 (Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Breitband-, INEPT- und DEPT-Messungen). — IR: Digilab FTS-45. — MS: Finnigan MAT 312. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer-240-Elemental-Analyser. — Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 100. — Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. — Petroetherfraktion: 40–60°C. — R_f -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests. — Lösungsmittel waren frisch destilliert und luftfrei. Ausgangsmaterial 1 nach Lit.^{16,18}.

Pentacarbonyl[3-(dimethyliminio)-1-ethoxybutyliden]chrom-tetrafluoroborat (**3a**) durch Protonierung von **1a**: Zu 333 mg (1.00 mmol) **1a** in 3 ml trockenem Ether gibt man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß unter lebhaftem Rühren bei 20°C tropfenweise ein 1:4-Gemisch aus HBF₄ (**2**) (50proz. in Ether) und Dichlormethan, bis sich an der Eintropfstelle kein weiterer Niederschlag mehr bildet. Nach 15 min wird zentrifugiert und der (gelbe) Niederschlag dreimal mit je 3 ml trockenem Ether gewaschen und getrocknet (20°C, 1 Torr). Gelbe Kristalle von **3a**, 379 mg (90%), Schmp. 117°C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₃COCD₃): $\delta = 5.30$ (2H, q, OCH₂), 5.20 (2H, s, 2-H₂), 3.72 und 3.69 (je 3H, je s, 2 NCH₃), 2.57 (3H, s, CH₃), 1.69 (3H, t, CH₃ Et). — ¹³C-NMR (CD₃COCD₃): $\delta = 344.3$ (Cr=C), 233.8 und 216.2 [1:4, *trans*- und *cis*-CO Cr(CO)₅], 186.5 (C-3), 81.1 (OCH₂), 68.6 (C-2), 46.1 und 45.6 (je NCH₃), 25.1 (C-4), 14.6 (CH₃ Et). — IR (Dichlormethan), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu} = 2071.5$ (29), 1953.9 (100) [$\nu(C \equiv O)$]; (KBr) 1687.3 und 1677.6 [$\nu(C=N)$].

$C_{13}H_{16}BCrF_4NO_6$ (421.1) Ber. C 37.08 H 3.83 N 3.33
 Gef. C 35.29 H 3.98 N 3.12

Pentacarbonyl[3-(dimethyliminio)-1-ethoxypropyliden]wolfram-tetrafluoroborat (**3b**) durch Protonierung von **1b**: Zu 225 mg (0.50

mmol) **1b** in CD_3COCD_3 gibt man in einem NMR-Röhrchen bei -50°C ca. 3 Äquivalente HBF_4 (**2**) (50proz. in Ether). Das ^1H -NMR-Spektrum der Lösung zeigt bei -60°C Signale von **1b** und **3b** im Verhältnis 1.4: 1. Ab -20°C zerfällt **3b** laut ^1H -NMR-Spektrum zu **5b**. Gleichzeitig wird $\text{W}(\text{CO})_6$ gebildet (gemäß einem IR-Spektrum, das unmittelbar nach dem Mischen von **1b** mit **2** bei 20°C angefertigt wurde). — ^1H -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 8.80$ (1H, „t“ breit, 3-H), 5.15 (2H, q, OCH_2), 5.01 (2H, d, $^3J = 5$ Hz, 2- H_2), 3.90 und 3.79 (je 3H, je s, je NCH_3), 1.71 (3H, t, CH_3 Et). — ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 316.3$ (W=C), 204.8 und 198.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO $\text{W}(\text{CO})_5$], 176.1 (C-3), 83.0 (OCH_2), 64.2 (C-2), 50.4 und 42.4 (je NCH_3), 14.3 (CH_3 Et). — IR (Dichlormethan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2077.3$ (30), 1948.1 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$].

Pentacarbonyl[3-(dimethyliminio)-1-ethoxy-3-phenylpropyliden]wolfram-tetrafluorborat (3c) durch Protonierung von 1c: 527 mg (1.00 mmol) **1c** werden wie oben mit HBF_4 (**2**) umgesetzt. Man erhält gelbe Kristalle von **3c**, 572 mg (93%), Schmp. 121°C (Zers.). — ^1H -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 7.72$ – 7.65 (5H, m, C_6H_5), 5.34 (2H, s, 2- H_2), 5.11 (2H, q, OCH_2), 3.94 und 3.72 (je 3H, je s, je NCH_3), 1.66 (3H, t, CH_3 Et). — ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 315.8$ (W=C), 203.6 und 196.5 [1:4, *trans*- und *cis*-CO $\text{W}(\text{CO})_5$], $^1J(^{183}\text{W}, ^{13}\text{C}) = 127.5$ Hz], 183.6 (C-3), 133.8 (*i*-C C_6H_5); 133.0, 129.7, 127.7 (1:2:2, C_6H_5), 83.2 (OCH_2), 71.5 (C-2), 47.6 und 46.1 (je NCH_3), 14.3 (CH_3 Et). — IR (Dichlormethan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2079.3$ (31), 1952.0 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]; (KBr): 1674.2 [$\nu(\text{C}=\text{N})$].

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{NO}_6\text{W}$ (615.0) Ber. C 35.15 H 2.95 N 2.28
Gef. C 34.99 H 2.92 N 2.31

Pentacarbonyl[1-ethoxy-2-(3,4,5,6-tetrahydro-1-methyl-2-pyridinio)ethyliden]chrom-tetrafluorborat (8a) durch Protonierung von 7a: 359 mg (1.00 mmol) **7a** werden wie oben mit HBF_4 (**2**) umgesetzt. Man erhält gelbe Kristalle von **8a**, 416 mg (93%), Schmp. 115°C (Zers.). Einkristalle werden aus Dichlormethan/Ether (1:1) bei -78°C erhalten. — ^1H -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 5.31$ (2H, q, OCH_2), 5.19 (2H, s, 2- H_2), 4.02 (2H, t, $J = 5.7$ Hz, CH_2 Ring), 3.66 (3H, s, NCH_3), 2.99 (2H, breit, CH_2 Ring), 2.01 und 1.89 (je 2H, je m, je breit, je CH_2 Ring), 1.71 (3H, t, CH_3 Et). — ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 344.7$ (Cr=C), 223.9 und 216.3 [1:4, *trans*- und *cis*-CO $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 185.9 (C-3), 81.1 (OCH_2), 67.5 (C-2); 56.0, 35.2, 21.3, 17.5 (C-4 bis 7, CH_2 Ring), 45.2 (NCH_3), 14.7 (CH_3 Et). — IR (Dichlormethan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2071.5$ (29), 1953.9 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]; (KBr): 1695.4 [$\nu(\text{C}=\text{N})$].

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{BCrF}_4\text{NO}_6$ (447.1) Ber. C 40.30 H 4.06 N 3.13
Gef. C 40.13 H 4.13 N 3.12

Pentacarbonyl[1-ethoxy-2-(3H-4,5,6,7-tetrahydro-1-methyl-2-azepinio)ethyliden]chrom-tetrafluorborat (8b) durch Protonierung von 7b: 373 mg (1.00 mmol) **7b** werden wie oben mit HBF_4 umgesetzt. Man erhält gelbe Kristalle von **8b**, 424 mg (92%), Schmp. 110°C (Zers.). — ^1H -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 5.39$ (2H, q, OCH_2), 5.37 (2H, s, 2- H_2), 4.32 (2H, m, CH_2 Ring), 3.80 (3H, s, NCH_3), 3.14 (2H, m, CH_2 Ring), 2.1–1.8 (6H, m, 3 CH_2 Ring), 1.78 (3H, t, CH_3 Et). — ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 344.4$ (Cr=C), 224.5 und 220.0 [1:4, *trans*- und *cis*-CO $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 191.1 (C-3), 80.9 (OCH_2), 69.4 (C-2), 60.6, 37.9, 28.9, 23.7, 20.9 (C-4 bis 8, CH_2 Ring), 46.6 (NCH_3), 14.6 (CH_3 Et). — IR (Dichlormethan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2071.5$ (30), 1953.9 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]; (KBr) 1680.0 [$\nu(\text{C}=\text{N})$].

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BCrF}_4\text{NO}_6$ (461.1) Ber. C 41.67 H 4.37 N 3.04
Gef. C 41.09 H 4.23 N 2.97

Pentacarbonyl[1-ethoxy-2-(3,4,5,6-tetrahydro-1-methyl-2-pyridinio)ethyliden]wolfram-tetrafluorborat (8c) durch Protonierung von 7c: 491 mg (1.00 mmol) **7c** werden wie oben mit HBF_4 (**2**) umgesetzt. Man erhält gelbe Kristalle von **8c**, 540 mg (93%), Schmp. 126°C

(Zers.). — ^1H -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 5.10$ (2H, q, OCH_2), 4.93 (2H, s, 2- H_2), 3.96 (2H, t, breit, CH_2 Ring), 3.64 (3H, s, NCH_3), 2.98 (2H, breit, CH_2 Ring), 1.98 und 1.86 (je 2H, je m, je breit, je CH_2 Ring), 1.68 (3H, t, CH_3 Et). — ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 316.7$ (W=C), 203.7 und 196.8 [1:4, *trans*- und *cis*-CO $\text{W}(\text{CO})_5$], $^1J(^{183}\text{W}, ^{13}\text{C}) = 127.3$ Hz], 186.3 (C-3), 83.0 (OCH_2), 69.8 (C-2); 55.7, 34.9, 20.9, 17.1 (C-4 bis 7, CH_2 Ring), 45.0 (NCH_3), 14.1 (CH_3 Et). — IR (Dichlormethan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2079.3$ (27), 1950.0 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]; (KBr) 1695.5 [$\nu(\text{C}=\text{N})$].

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{NO}_6\text{W}$ (579.0) Ber. C 31.12 H 3.13 N 2.42
Gef. C 31.09 H 3.10 N 2.40

(3-Ethoxypropenyliden)dimethylammonium-tetrafluorborat (5b) durch Thermolyse von 3b: 225 mg (0.50 mmol) **1b** werden in Dichlormethan mit 44 mg (0.50 mmol) HBF_4 (**2**) bei 20°C wie oben umgesetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich nach ca. 3 min dunkel. Unter leichter Gasentwicklung bildet sich ein schwarzer Niederschlag, der durch Zentrifugieren entfernt wird. Man dampft ein ($20^\circ\text{C}/15$ Torr) und erhält **5b** als Öl neben $\text{W}(\text{CO})_6$. — ^1H -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 8.34$ (1H, dq, $^3J = 11.2$, $^4J = 0.7$, 1-H), 8.05 (1H, d, $^3J = 11.5$ Hz, 3-H), 6.24 (1H, dd, $^3J = 11.5$ und 11.2 Hz, 2-H), 4.38 (2H, q, OCH_2), 3.61 (3H, s, *E*- NCH_3), 3.46 (3H, d, $^4J = 0.7$ Hz, *Z*- NCH_3), 1.38 (3H, t, CH_3 Et). — ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 192.2$ [(CO) $_6$ W], 177.4 und 169.6 (C-1 und C-3), 100.4 (C-2), 71.9 (OCH_2), 48.4 und 40.3 (je NCH_3), 14.6 (CH_3 Et). — IR (Dichlormethan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 1975.1$ (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] [$=\text{W}(\text{CO})_6$], 1703.1 (5), 1658.8 (20), 1620.2 (25), 1602.8 (18).

(3-Ethoxy-1-phenylpropenyliden)dimethylammonium-tetrafluorborat (5c) und Lithium-brompentacarbonylwolframat (6c) durch Addition von LiBr an 3c: In einem NMR-Röhrchen wird eine Lösung von 205 mg (0.33 mmol) **3c** in CD_3COCD_3 mit 30 mg (0.35 mmol) Lithiumbromid bei 20°C versetzt. Es entsteht eine hellgelbe Lösung aus **5c** und **6c**, die spektroskopisch untersucht wird. — ^1H -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 7.74$ – 7.63 (5H, m, C_6H_5), 7.09 (1H, d, $^3J = 11.7$ Hz, 2-H), 6.70 (1H, d, $^3J = 11.7$ Hz, 3-H), 4.42 (2H, q, OCH_2), 3.86 und 3.40 (je 3H, je s, je NCH_3), 1.32 (3H, t, CH_3 Et). — ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 200.0$ und 197.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO $\text{W}(\text{CO})_5$], 174.8 (C-1), 173.1 (C-3), 129.1 (*i*-C C_6H_5); 129.9, 127.6, 127.1 (1:2:2, C-2 bis -6 C_6H_5); 101.6 (C-2), 69.6 (OCH_2), 43.9 und 42.0 (je NCH_3), 12.4 (CH_3 Et). — IR (Dichlormethan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 1919.2$ (100), 1849.7 (25) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]; 1610.6 (10), 1593.2 (15), 1564.3 (13).

Pentacarbonyl[(2E)-1-ethoxy-2-(1-methyl-6-oxo-2-pyrrolidinyliden)ethyliden]chrom (13a, R = CH₃): Zu 264 mg (1.00 mmol) Pentacarbonyl(1-ethoxyethyliden)chrom (**12**) und 404 mg (4.00 mmol) Triethylamin in 2 ml Dichlormethan gibt man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß bei 0°C eine Lösung von 458 mg (2.00 mmol) *N*-Acyl-1-ethoxyiminiumsalz **11a** ($n = 2$) in Dichlormethan [frisch bereitet aus 226 mg (2.00 mmol) *N*-Methylsuccinimid (**9a**) und 378 mg (2.00 mmol) Triethyloxonium-tetrafluorborat (**10**) bei 60°C , 4 h ohne Lösungsmittel¹⁷⁾]. Nach 24 h wird der gesamte Ansatz an Kieselgel chromatographiert (Säule 20×2 cm). Man eluiert mit Petrolether nicht umgesetztes **12** (130 mg, 49%), dann mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) eine rote Fraktion. Diese wird eingedampft ($20^\circ\text{C}/20$ Torr) und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Daraus erhält man bei -78°C **13a**, 108 mg (30%), orangerote Kristalle, Schmp. 102°C (Zers.), $R_f = 0.25$ in Petrolether/Dichlormethan (1:1). — ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:3): $\delta = 6.72$ (1H, s, 2-H), 4.73 (2H, q, OCH_2), 2.59 (3H, s, NCH_3), 2.33 und 1.84 (je 2H, je t, je CH_2 Ring), 0.89 (3H, t, CH_3 Et). — ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:3): $\delta = 316.9$ (Cr=C), 224.0 und 218.3 [1:4, *trans*- und *cis*-CO $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 176.3 (C=O Ring), 151.4 (C-3), 119.3 (C-2), 75.8 (OCH_2), 27.8 und 27.2 (je CH_2 Ring), 26.7 (NCH_3), 15.5 (CH_3 Et). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2051.1$ (23), 1948.1 (62),

1940.4 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]; 1761.0 (12) [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; (KBr): 1755.2 [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1632 [$\nu(\text{C}=\text{C})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 359 (6) [M^{\oplus}], 331 (4), 303 (4), 275 (2), 247 (13), 219 (65), 167 (16) [Ligand], 52 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{CrNO}_7$ (359.3) Ber. C 46.81 H 3.65 N 3.90
Gef. C 46.74 H 3.87 N 4.34

Pentacarbonyl[(2*E*)-1-ethoxy-2-(5-oxo-1-phenyl-2-pyrrolidinyliden)ethyliden]chrom (**13b**, R = C_6H_5): Zu 264 mg (1.00 mmol) Pentacarbonyl(1-ethoxyethyliden)chrom (**12**) und 404 mg (4.00 mmol) Triethylamin in 2 ml Dichlormethan gibt man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß bei 0°C eine Lösung von 582 mg (2.00 mmol) *N*-Acyl-1-ethoxyiminiumsalz **11b** ($n = 2$) [frisch bereitet aus 350 mg (2.00 mmol) *N*-Phenylsuccinimid (**9b**) und 378 mg (2.00 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat (**10**) bei 60°C, 4 h¹⁷⁾]. Nach 24 h wird der gesamte Ansatz an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether nicht umgesetztes **12** (130 mg, 49%), dann mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) eine rote Fraktion. Diese wird eingedampft (20°C/20 Torr) und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Daraus erhält man bei -78°C **13b**, 46 mg (11%), orangefarbene Kristalle, Schmp. 128°C (Zers.), $R_f = 0.15$ in Petrolether/Dichlormethan (1:1). — ¹H-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:3): $\delta = 7.24$ (3H, m, C_6H_5), 6.98 (2H, m, C_6H_5), 6.76 (1H, s, 2-H), 4.74 (2H, q, OCH_2), 2.56 und 2.07 (je 2H, je t, je CH_2 Ring), 1.27 (3H, t, CH_3 Et). — ¹³C-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:3): $\delta = 316.4$ (Cr=C), 223.6 und 217.6 [1:4, *trans*- und *cis*-CO Cr(CO)₅], 175.1 (C=O Ring), 150.1 (C-3), 133.9 (*i*-C C_6H_5), 130.0, 129.5, 127.6 (2:1:2, C-2 bis -6 C_6H_5), 121.1 (C-2), 75.9 (OCH_2), 28.0 und 27.9 (je CH_2 Ring), 15.8 (CH_3 Et). — IR (Dichlormethan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2054.2$ (35), 1932.7 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]; (KBr): 1755.2 [$\nu(\text{C}=\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 421 (5) [M^{\oplus}], 393 (3), 365 (4), 337 (6), 309 (12), 281 (16), 167 (16) [Ligand], 52 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{CrNO}_7$ (421.3) Ber. C 54.16 H 3.59 N 3.32
Gef. C 50.62 H 3.53 N 3.16

Pentacarbonyl[(2*E*)-1-ethoxy-2-(1-methyl-6-oxo-2-piperidinyliden)ethyliden]chrom (**13c**, R = CH_3): Zu 264 mg (1.00 mmol) Pentacarbonyl(1-ethoxyethyliden)chrom (**12**) und 404 mg (4.00 mmol) Triethylamin in 2 ml Dichlormethan gibt man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß bei 0°C eine Lösung von 486 mg (2.00 mmol) *N*-Acyl-1-ethoxyiminiumsalz **11c** ($n = 3$) [frisch bereitet aus 254 mg (2.00 mmol) *N*-Methyladipinimid (**9c**) und 378 mg (2.00 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat (**10**) bei 60°C, 4 h¹⁷⁾]. Nach 24 h wird der gesamte Ansatz an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether nicht umgesetztes **12** (100 mg, 38%), dann mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) eine rote Fraktion. Diese wird eingedampft (20°C/20 Torr) und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Daraus erhält man bei -78°C **13c**, 37 mg (10%), orangefarbene Kristalle, Schmp. 128°C (Zers.), $R_f = 0.25$ in Petrolether/Dichlormethan (1:1). — ¹H-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:3): $\delta = 6.98$ (1H, s, 2-H), 4.73 (2H, q, OCH_2), 2.95 (3H, s, NCH_3), 2.35 und 2.00 (je 2H, je t, je CH_2 Ring), 1.13 (2H, m, CH_2 Ring), 1.19 (3H, t, CH_3 Et). — ¹³C-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:3): $\delta = 322.8$ (Cr=C), 223.6 und 217.8 [1:4, *trans*- und *cis*-CO Cr(CO)₅], 175.1 (C=O Ring), 144.6 (C-3), 124.3 (C-2), 76.2 (OCH_2), 33.1, 30.4, 29.3 (2 CH_2 Ring und NCH_3), 18.8 (CH_2 Ring), 15.6 (CH_3 Et). — IR (Dichlormethan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2054.2$ (31), 1932.7 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]; (KBr): 1705.1 [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1650 [$\nu(\text{C}=\text{C})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 373 (44) [M^{\oplus}], 345 (32), 317 (26), 289 (54), 261 (56), 233 (80), 51 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{CrNO}_7$ (373.3) Ber. C 48.27 H 4.05 N 3.75
Gef. C 47.29 H 4.27 N 3.62

CAS-Registry-Nummern

1a: 123624-14-6 / **1b**: 123624-08-8 / **1c**: 123673-20-1 / **3a**: 126723-62-4 / **3b**: 126723-64-6 / **3c**: 126723-66-8 / **5b**: 126695-11-2 / **5c**: 126695-13-4 / **6c**: 69630-01-9 / **7a**: 123624-20-4 / **7b**: 123624-21-5 / **7c**: 123624-22-6 / **8a**: 126723-68-0 / **8b**: 126723-70-4 / **8c**: 126723-72-6 / **9a**: 1121-07-9 / **9b**: 83-25-0 / **9c**: 19519-86-9 / **12**: 25879-46-3 / **13a**: 126723-73-7 / **13b**: 126752-55-4 / **13c**: 126723-74-8

45. Mitteilung; R. Aumann, H. Heinen, *J. Organomet. Chem.*, Manuskript eingereicht.
- Besser als die gebräuchliche Bezeichnung „Alkenylcarben-Komplex“ bringt die Bezeichnung „1-Metalla-1,3-dien“ zum Ausdruck, daß an Reaktionen dieser Verbindungen häufig ein konjugiertes 4- π -System [Schema 1, b)–f)] beteiligt ist.
- W. D. Wulff, R. W. Kaesler, G. A. Peterson, P. C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1060; W. D. Wulff, D. C. Yang, *ibid.* **105** (1983) 6726; **106** (1984) 7565; W. D. Wulff, P. C. Tang, K.-S. Chan, J. S. McCallum, D. C. Yang, S. R. Gilbertson, *Tetrahedron* **41** (1985) 5813; K.-H. Dötz, W. Kuhn, G. Müller, B. Huber, H. G. Alt, *Angew. Chem.* **98** (1986) 826; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 812.
- K.-H. Dötz, B. Trenkle, U. Schubert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 287; P. C. Tang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1132.
- R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3141.
- R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3801; R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, *ibid.* **120** (1987) 1287.
- R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3801.
- ^{8a)} K.-H. Dötz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 587. — ^{8b)} R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 605.
- L. S. Hegedus, M. A. McGuire, L. M. Schultze, C. Yijun, O. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2680; D. W. Macomber, P. Madhukar, *Organometallics* **8** (1989) 1275.
- E. O. Fischer, H. J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler, G. Huttner, *Angew. Chem.* **88** (1976) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 626.
- A. Wienand, H. U. Reißig, H. Fischer, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1589.
- R. Aumann, J. Schröder, H. Heinen, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1369.
- D. W. Macomber, M.-H. Hung, M. Liang, A. G. Verma, P. Madhukar, *Macromolecules* **21** (1988) 1189.
- In letzter Zeit ist mehrfach gezeigt worden, daß Aminocarben-Komplexe durch Elektronen-ziehende Substituenten aktiviert werden: R. Aumann, vorgetragen am 28.9.1988 anläßlich des Workshop „Transition Metal Carbene Complexes“ in Wildbad-Kreuth; R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 599 und 605; K.-H. Dötz, D. Grotjahn, K. Harms, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1384; L. S. Hegedus, L. M. Schultze, J. Montgomery, *Organometallics* **8** (1989) 2189; W. D. Wulff, V. Dragisich, J. C. Huffman, R. W. Kaesler, D. C. Yang, *ibid.* **8** (1989) 2196.
- G. Martin, M. Martin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 1637; P. A. Kollmann, *Adv. Org. Chem.* **9** (1976) 59.
- R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **123** (1990) 611.
- W. Kantelehner, *Adv. Org. Chem.* **9** (1976) 212.
- E. O. Fischer, H. J. Kalder, *J. Organomet. Chem.* **131** (1977) 57; L. Lattuada, E. Licandro, A. Papagni, S. Maiorana, A. C. Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1092.
- U. Schubert, *Transition Metal Carbene Complexes* (K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, Hrsg.), S. 73, Verlag Chemie, Weinheim 1983; A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, S1.
- A. Katrusiak, Z. Kaluski, W. Boczon, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **43** (1987) 1302; F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1.

[62/90]