

1-Chroma-1,3-diene durch Aminoalkenylierung von Methylcarben-Chromkomplexen mit sekundären Amid

Rudolf Aumann* und Peter Hinterding

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

Eingegangen am 26. März 1990

Key Words: (β -NH-Aminoalkenyl)carbene chromium complexes / 1-Chroma-1,3-dienes / Methylcarbene complexes, aminoalkenylation of / Methylcarbene complexes, condensation with secondary amides

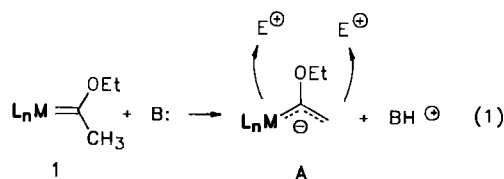
Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 47¹⁾. – 1-Chroma-1,3-dienes by Aminoalkenylation of Methylcarbene Chromium Complexes with Secondary Amides

4-(NH-Amino)-1-chroma-1,3-dienes [= β -(NH-Amino)alkenylcarbene chromium complexes] ($\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})-\text{CH}=\text{C}(\text{NHMe})\text{R}$ (**5**, R = Me, Et, *i*Pr, *t*Bu, Ph) have been obtained with high stereoselectivity in 53–69% yields by the aminoal-

kenylation of $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{Me}$ (**1a**) with secondary amides $\text{O}=\text{C}(\text{NHMe})\text{R}$ (**5**, R = Me, Et, *i*Pr, *t*Bu, Ph) in the presence of $\text{POCl}_3/\text{Et}_3\text{N}$.

1-Metalla-1,3-diene¹⁾ (= Alkenylcarben-Komplexe) weisen ein konjugiertes 4- π -Elektronensystem auf und bilden mit Alkinen und Isocyaniden carbocyclische und/oder N-heterocyclische Fünf- und Sechsringe¹⁾ unter Übertragung eines =C–C=C-Restes.

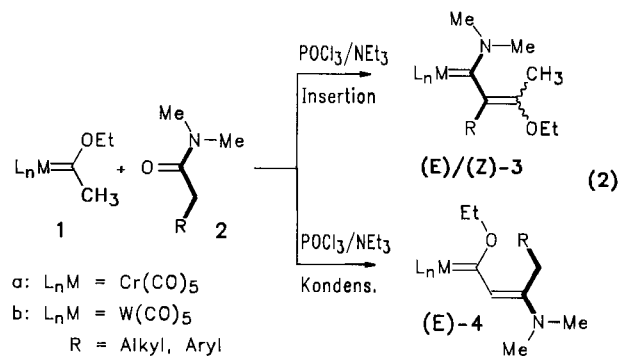
Da 1-Metalla-1,3-diene als Synthesebausteine von Interesse sind, suchen wir nach geeigneten Darstellungsverfahren²⁾ für diese Verbindungen. Als Ausgangsmaterialien bieten sich (leicht zugängliche) Methylcarben-Komplexe **1** [$\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5, \text{W}(\text{CO})_5$] an. Bekanntlich sind diese CH-acid (z. B. **1a**: $pK_a = 8^{3a)}$. Die konjugierten Basen **A** von **1** [Gl. (1)] addieren (reaktive) Elektrophile^{3b)} und lassen sich mit Aldehyden kondensieren^{3,4)}.



- a: $\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5$
b: $\text{L}_n\text{M} = \text{W}(\text{CO})_5$
B = Base

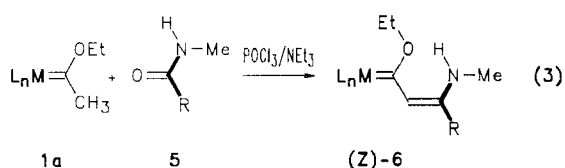
Kondensationsreaktionen sind auch mit Amid

[Gl. (1)]. (*E*)/(*Z*)-**3** bilden sich durch Insertion der NCC-Einheit von **2** in die M=C-Bindung, (*E*)-**4** durch Aminoalkenylierung an der CH₃-Gruppe von **1**. Mit tertiären Amid

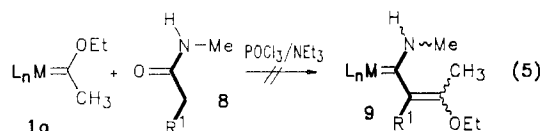
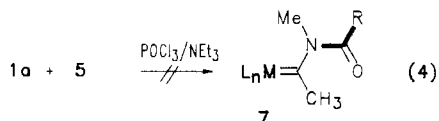
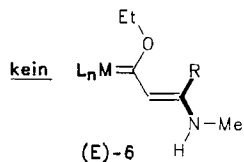


Anders als mit tertiären Amid

Die nach Gl. (3) hergestellten β -(NH-Amino)alkenylcarben-Komplexe **6** weisen zudem ausschließlich (*Z*)-Konfiguration auf. Komplexe (*E*)-**6** wurden nicht beobachtet. Substitutionsmuster und Ausbeuten von (*Z*)-**6** sind in Tab. 1 aufgeführt.



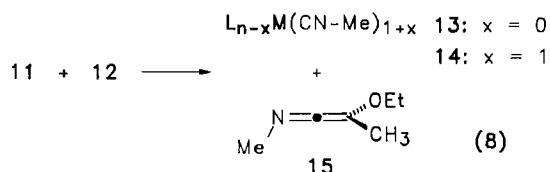
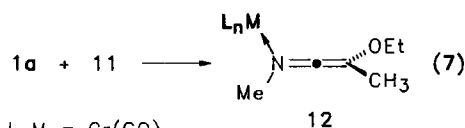
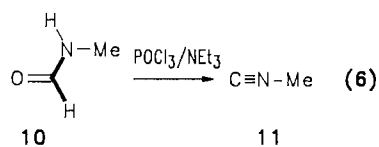
$\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5$; $\text{R} = \text{s.Tab.1}$



$\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5$; $\text{R}^1 = \text{Alkyl, Aryl}$

Tab. 1. Substitutionsmuster von **5** und **(Z)-6** [$\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5$], ^{13}C -NMR-Signale (δ -Werte, in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:3), Ausbeuten (%) von **(Z)-6**

5, (Z)-6	R	$\delta(\text{M}=\text{C})$	$\delta(\text{C}-2)$	$\delta(\text{C}-3)$	Ausb. (%)
a	Mc	284.5	119.2	156.2	69
b	Et	285.0	117.7	160.5	57
c	<i>i</i> Pr	283.4	114.5	164.7	58
d	<i>t</i> Bu	286.9	115.6	164.4	53
e	Ph	292.8	120.0	155.2	59



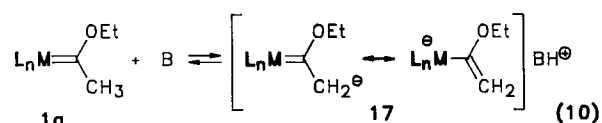
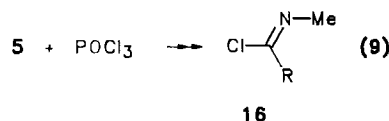
Die Aminoalkenylierung von **1a** gelingt zwar mit sterisch anspruchsvollen sekundären Amidinen, wie z.B. **5d** ($\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$), jedoch nicht mit *N*-Methylformamid (**10**). Aus letzterem entsteht dabei Methylisocyanid (**11**) [Gl. (6)], das unter Insertion in die $\text{M}=\text{C}$ -Bindung von **1** zu einem Keteniminkomplex **12** weiterreagiert⁷. Dieser wiederum zerfällt bei Einwirkung von weiterem **11** zu **13, 14** und **15**.

Konfigurationszuordnung von **(Z)-6**

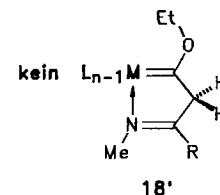
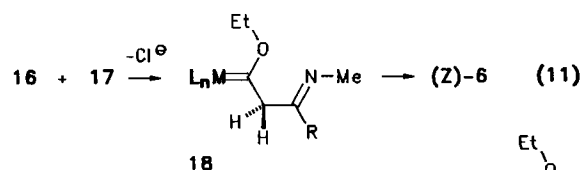
Die ^1H -NMR-Signale der NH-Gruppen von **(Z)-6a-e** ($\delta = \text{ca. } 9$) liegen im gleichen Bereich wie bei 1-(NH-Amino)carben-Chromkomplexen. Es besteht eine Vinylogie-Beziehung zwischen diesen Verbindungen. Konjugations-Effekte scheinen die NH-Enamin-Form **6** gegenüber einer Imin-Form **18** entschieden zu begünstigen. Wir folgern aus NOE-Messungen, daß die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung der Komplexe **6** jeweils **(Z)**-Konfiguration aufweist. Bei **(Z)-6d** bewirkt die Bestrahlung des Signals von $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$ eine Intensitätszunahme des 2-H-Signals um 15%. Entsprechendes gilt für **(Z)-6a** bei Bestrahlung des Signals von $\text{R} = \text{CH}_3$.

Überlegungen zur Bildungsweise von **(Z)-6**

Gemäß Gl. (9) bildet sich aus **5** durch Einwirkung von POCl_3 ein Imidoylchlorid **16**. Gleichzeitig wird **1** durch Et_3N partiell zu **17** deprotoniert [Gl. (10)]. Aus **16** und **17** könnte ein β -Imino-Carbenkomplex **18** entstehen, der unter dem Einfluß von Et_3N zum konjugierten System **(Z)-6** isomerisiert [Gl. (11)]. Grundsätzlich wäre eine Chelatisierung⁸⁾ von **18** zu **18'** denkbar, sie wurde jedoch von uns nicht beobachtet. Vielmehr scheint **18** spontan zu **6** zu isomerisieren.



$\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5$; $\text{B} = \text{Et}_3\text{N}$

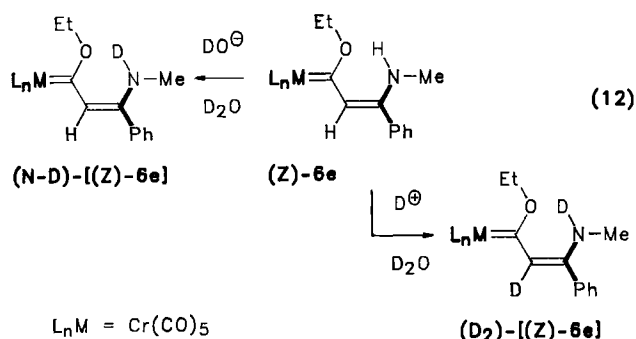


Daß **16** als Zwischenstufe in Gl. (11) auftreten könnte, folgern wir aus einem Kontrollexperiment, bei dem aus **1a** und *N*-Methylbenzimidoylchlorid (**16e**) [unter Reaktions-

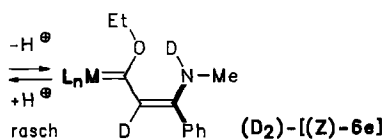
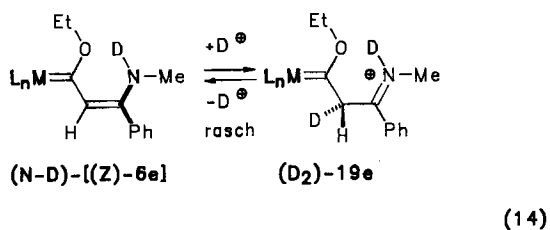
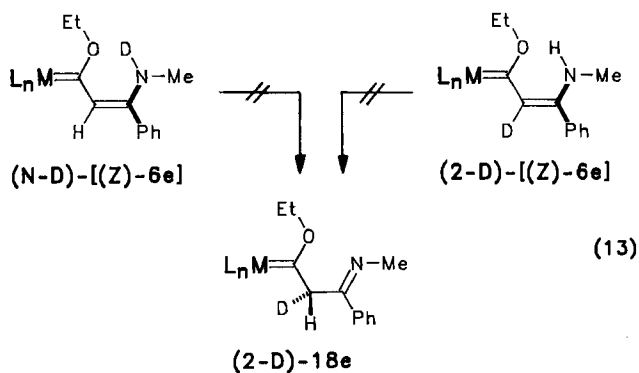
bedingungen wie in Gl. (3)] der Komplex (Z)-6e mit 45% Ausbeute erhalten wurde.

Katalysierter H/D-Austausch an 6

Aussagen über die relative Stabilität von Enamin- und Imin-Strukturen **6** bzw. **18** erbrachten H/D-Austausch-Experimente an (Z)-6e. Die Reaktionen wurden anhand von ¹H-NMR-Messungen verfolgt. In saurem Medium (D₂O/D⁺) werden rasch zwei Deuteriumatome an den Positionen C-2 und N zu (D₂)-[(Z)-6e] eingebaut, in basischem Medium (D₂O/DO⁻) hingegen nur ein Deuteriumatom an N zu (N-D)-[(Z)-6e]. Selbst nach fünf Tagen bei 20°C werden in basischem Medium keine merklichen Mengen an (D₂)-[(Z)-6e] gebildet, wohingegen diese Verbindung bereits im neutralen Bereich entsteht, wenngleich nur sehr langsam (nach fünf Tagen bei 20°C zu ca. 10%).



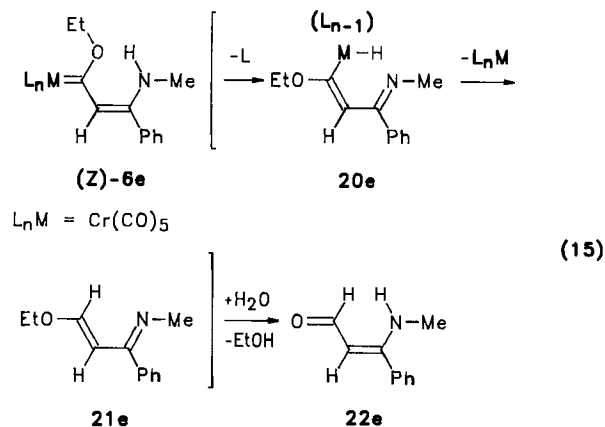
Da der H/D-Austausch am Stickstoff von (Z)-6e sowohl in saurem als auch in basischem Medium eintritt, ein H/D-Austausch an C-2 jedoch nur in saurem Medium, kann



eine rasche Umwandlung des Enamins **6e** in ein Imin **18e** ausgeschlossen werden [Gl. (13)]. Falls diese Umwandlung überhaupt stattfindet, ist sie sehr langsam. Der H/D-Austausch an C-2 erfolgt offensichtlich nicht über ein Imin **18e**, sondern über ein Iminium-Salz **19e** [Gl. (14)].

Thermolyse von (Z)-6e

Als einfachste Abbaureaktion der Komplexe **6** kommt deren Thermolyse in Betracht. Grundsätzlich könnte dabei durch H-Wanderung zu **18** und Ringschluß unter Abspaltung von L = CO ein Chelatkomplex⁸⁾ **18'** gebildet werden [Gl. (11)].



Tatsächlich ergibt die Thermolyse von (Z)-6e in Benzol keinen Chelatkomplex **18'**, sondern 3-(Methylamino)zimtaldehyd (**22e**) [Gl. (15)]. Wir stellen uns vor, daß aus (Z)-6e durch Wasserstoffwanderung zunächst das Metallhydrid **20e** gebildet wird, das anschließend unter reduktiver Eliminierung den Enoether **21e** ergibt. Dieser wurde zwar nicht rein isoliert, konnte jedoch anhand von Massen- und ¹H-NMR-Spektren nachgewiesen werden. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel wird **21e** schließlich zu **22e** hydrolysiert.

Ausblick

Durch Push-pull-Effekte stark polarisierte 4-(NH-Amino)-1-chroma-1,3-diene erhält man besonders einfach durch Kondensation von Methylcarben-Chromkomplexen mit sekundären Säureamiden. Sie weisen eine reaktive Cr=C- sowie eine NH-Enamin-Gruppe auf, die beide als Syntheseäquivalente von Carbonylgruppen vielseitig modifizierbar sind. Auf Grund ihres konjugierten 4-π-Elektronensystems eignen sich die Komplexe für Cycloadditionen mit ungesättigten Substraten, wobei sie als potentielle Überträger von C₃-Einheiten fungieren.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Stipendium an P. H.) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. — Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert. — ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente oder Breit-

band-, DEPT- und „Gated-decoupling“-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. — Petroletherfraktion: 40–60°C. R_f -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests.

Pentacarbonyl[(2Z)-1-ethoxy-3-(methylamino)-2-butenyliden]chrom [(Z)-6a]: Zu 264 mg (1.00 mmol) **1a**, 146 mg (2.00 mmol) *N*-Methylacetamid (**5a**) und 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin in 3 ml trockenem Dichlormethan gibt man bei 0°C in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß langsam eine frisch bereitete Lösung aus 307 mg (2.00 mmol) Phosphoroxidtrichlorid und 404 mg (4.00 mmol) Triethylamin in 2 ml Dichlormethan. Der Reaktionsansatz färbt sich dunkel. Nach 1 h bei 0°C wird auf 20°C aufgewärmt und nach weiteren 4 h eingedampft (20°C, 20 Torr). Man nimmt in Ether auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm). Mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eluiert man eine gelbe Fraktion. Diese wird eingedampft (20°C, 20 Torr) und in 4 ml Pentan aufgenommen. Bei –78°C gewinnt man gelbe Kristalle von (Z)-**6a** (220 mg, 69%), Schmp. 83°C aus Petrolether, R_f = 0.5 in Petrolether/Dichlormethan (3:1). — ¹H-NMR (D_6D_6/CS_2 3:1): δ = 8.75 (1H, breit, NH), 6.02 (1H, s, 2-H), 4.57 (2H, q, OCH₂), 2.50 (3H, d, ³J = 3.8 Hz, NCH₃), 1.54 (3H, s, 4-H₃), 1.29 (3H, t, CH₃ Et). — ¹³C-NMR (C_6D_6/CS_2 3:1): δ = 284.5 (Cr=C), 224.1 und 219.3 [*trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 156.2 (C-3), 119.2 (C-2), 73.6 (OCH₂), 30.2 (NCH₃), 19.0 (C-4), 15.9 (CH₃ Et). — IR (Pentan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu}$ = 2050.3 (17), 1969.3 (6), 1934.6 (85), 1928.8 (100) [$\nu(C\equiv O)$]; (KBr): 3372 [$\nu(NH)$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 320 (12) [M + 1], 319 (20) [M⁺], 291 (17), 263 (16), 235 (16), 207 (21), 179 (65), 150 (44), 135 (46), 52 (100).

$C_{12}H_{13}CrNO_6$ (319.2) Ber. C 45.15 H 4.10 N 4.39
Gef. C 44.84 H 4.18 N 4.32

Pentacarbonyl[(2Z)-1-ethoxy-3-(methylamino)-2-pentenyliden]chrom [(Z)-6b]: Zu 264 mg (1.00 mmol) **1a**, 174 mg (2.00 mmol) *N*-Methylpropionamid (**5b**) und 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin in 3 ml trockenem Dichlormethan gibt man bei 0°C in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß langsam eine frisch bereitete Lösung aus 307 mg (2.00 mmol) Phosphoroxidtrichlorid und 404 mg (4.00 mmol) Triethylamin in 2 ml Dichlormethan. Der Reaktionsansatz färbt sich dunkel, wird nach 1 h aus dem Eisbad genommen und nach 1 d bei 20°C eingedampft (20°C, 20 Torr). Man nimmt in wenig Ether auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm). Mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eluiert man eine gelbe Fraktion. Diese wird eingedampft (20°C, 20 Torr), in 4 ml Pentan aufgenommen, und ergibt bei –78°C gelbe Kristalle von (Z)-**6b** (190 mg, 57%), Schmp. 74°C, R_f = 0.4 in Petrolether/Dichlormethan (3:1). — ¹H-NMR (C_6D_6/CS_2 3:1): δ = 8.68 (1H, breit, NH), 6.09 (1H, s, 2-H), 4.60 (2H, q, OCH₂), 2.54 (3H, d, ³J = 5.4 Hz, NCH₃), 1.88 (2H, t, 4-H₂), 1.29 und 0.99 (je 3H, je t, je CH₃Et). — ¹³C-NMR (C_6D_6/CS_2 3:1): δ = 285.0 (Cr=C), 224.1 und 219.3 [*trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 160.5 (C-3), 117.7 (C-2), 73.6 (OCH₂), 29.7 (NCH₃), 25.7 (C-4), 15.9 und 12.2 (je CH₃ Et). — IR (Pentan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu}$ = 2050.3 (18), 1967.4 (5), 1934.6 (85), 1926.9 (100) [$\nu(C\equiv O)$]; (KBr): 3332.6 [$\nu(NH)$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 334 (7) [M + 1], 333 (26) [M⁺], 305 (17), 277 (23), 249 (21), 221 (27), 193 (38), 51 (100).

$C_{13}H_{15}CrNO_6$ (333.3) Ber. C 46.85 H 4.54 N 4.20
Gef. C 46.83 H 4.64 N 4.17

Pentacarbonyl[(2Z)-1-ethoxy-4-methyl-3-(methylamino)-2-pentenyliden]chrom [(Z)-6c]: Zu 264 mg (1.00 mmol) **1a**, 202 mg (2.00 mmol) *N*,2-Dimethylpropanamid (**5c**) und 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin in 3 ml trockenem Dichlormethan gibt man bei 0°C

in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß langsam eine frisch bereitete Lösung von 307 mg (2.00 mmol) Phosphoroxidtrichlorid und 404 mg (4.00 mmol) Triethylamin in 2 ml Dichlormethan. Der Reaktionsansatz färbt sich dunkel. Nach 1 h bei 0°C und 1 d bei 24°C wird eingedampft (20°C, 20 Torr), in wenig Ether aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eluiert man eine gelbe Fraktion. Diese wird eingedampft (20°C, 20 Torr) und in 4 ml Pentan aufgenommen. Daraus erhält man bei –78°C (Z)-**6c** (200 mg, 58%), Schmp. 96°C (Zers.), R_f = 0.4 in Petrolether/Dichlormethan (3:1). — ¹H-NMR (C_6D_6/CS_2 3:1): δ = 8.97 (1H, breit, NH), 6.13 (1H, s, 2-H), 4.60 (2H, q, OCH₂), 2.34 (3H, d, ³J = 5.4 Hz, NCH₃), 2.21 (1H, m, ³J = 6.8 Hz, 4-H), 1.16 (3H, t, CH₃ Et), 0.94 (6H, d, ³J = 6.8 Hz, *i*Pr). — ¹³C-NMR (C_6D_6/CS_2 3:1): δ = 283.4 (Cr=C), 224.3 und 219.5 [*trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 164.7 (C-3), 114.5 (C-2), 73.6 (OCH₂), 29.3 und 29.0 (NCH₃ und C-4), 20.8 (C-5 und -6), 15.9 (CH₃ Et). — IR (Pentan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu}$ = 2050.3 (19), 1967.2 (8), 1934.6 (90), 1926.9 (100) [$\nu(C\equiv O)$]; (KBr): 3340.9 [$\nu(NH)$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 348 (5) [M + 1], 347 (12) [M⁺], 319 (17), 291 (14), 263 (14), 235 (22), 207 (32), 51 (100).

$C_{14}H_{17}CrNO_6$ (347.3) Ber. C 48.42 H 4.93 N 4.03
Gef. C 48.51 H 4.99 N 4.01

Pentacarbonyl[(2Z)-1-ethoxy-4,4-dimethyl-3-(methylamino)-2-pentenyliden]chrom [(Z)-6d]: Zu 264 mg (1.00 mmol) **1a**, 230 mg (2.00 mmol) *N*,2,2-Trimethylpropanamid (**5d**) und 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin in 3 ml trockenem Dichlormethan gibt man bei 0°C in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß langsam eine Lösung aus 307 mg (2.00 mmol) Phosphoroxidtrichlorid und 404 mg (4.00 mmol) Triethylamin in 2 ml Dichlormethan. Der Reaktionsansatz färbt sich dunkel. Nach 1 h bei 0°C und 1 d bei 20°C wird eingedampft (20°C, 20 Torr), in wenig Ether aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eluiert man eine gelbe Fraktion. Diese wird eingedampft (20°C, 20 Torr) und in 4 ml Pentan aufgenommen. Daraus erhält man bei –78°C gelbe Kristalle von (Z)-**6d** (191 mg, 53%), Schmp. 76°C, R_f = 0.4 in Petrolether/Dichlormethan (3:1). — ¹H-NMR (C_6D_6/CS_2 3:1): δ = 8.8 (1H, breit, NH), 6.37 (1H, s, 2-H), 4.58 (2H, q, OCH₂), 2.71 (3H, d, ³J = 5.7 Hz, NCH₃), 1.27 (3H, t, CH₃ Et), 1.12 (9H, s, *t*-C₄H₉). — ¹³C-NMR (C_6D_6/CS_2 3:1): δ = 286.9 (Cr=C), 223.9 und 219.4 [*trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 164.4 (C-3), 115.6 (C-2), 73.4 (OCH₂), 36.7 und 33.5 (je s breit, NCH₃ und C-4), 29.0 (C-5 bis -7), 15.8 (CH₃ Et). — IR (Pentan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu}$ = 2050.3 (18), 1967.4 (5), 1926.9 (100) [$\nu(C\equiv O)$]; (KBr): 3284.6 [$\nu(NH)$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 362 (6) [M + 1], 361 (8) [M⁺], 333 (4), 305 (13), 277 (9), 249 (17), 221 (24), 52 (100).

$C_{15}H_{19}CrNO_6$ (361.3) Ber. C 49.86 H 5.30 N 3.88
Gef. C 49.54 H 5.35 N 3.81

Pentacarbonyl[(2Z)-1-ethoxy-3-(methylamino)-3-phenyl-2-propenyliden]chrom [(Z)-6e]: Zu 264 mg (1.00 mmol) **1a**, 270 mg (2.00 mmol) *N*-Methylbenzamid (**5e**) und 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin in 3 ml trockenem Dichlormethan gibt man bei 0°C in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß langsam eine frisch bereitete Lösung von 307 mg (2.00 mmol) Phosphoroxidtrichlorid und 404 mg (4.00 mmol) Triethylamin in 2 ml Dichlormethan. Der Ansatz färbt sich dunkel. Nach 1 h bei 0°C und 1 d bei 20°C wird eingedampft (20°C, 20 Torr), in wenig Ether aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eluiert man eine gelbe Fraktion. Diese wird eingedampft (20°C, 20 Torr) und in 4 ml Pentan aufgenommen. Daraus erhält man bei –78°C gelbe Kristalle von **6e** (225 mg, 59%), Schmp. 102°C, R_f = 0.4 in Petrolether/Dichlormethan

(3:1). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 3:1): $\delta = 8.63$ (1H, breit, NH), 7.17 und 7.11 (2H und 3H, je m, C_6H_5), 6.28 (1H, s, 2-H), 4.68 (2H, q, OCH_3), 2.36 (3H, d, $^3J = 5.4$ Hz, NCH_3), 1.26 (3H, t, CH_3 Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 3:1): $\delta = 292.8$ ($\text{Cr}=\text{C}$), 223.7 und 218.9 [*trans*- und *cis*-CO, $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 155.2 (C-3), 134.4 (*i*-C C_6H_5); 130.4, 129.0, 128.0 (1:2:2, C-2 bis -6 C_6H_5), 120.0 (C-2), 73.9 (OCH_3), 32.2 (NCH_3), 16.0 (CH_3 Et). — IR (Pentan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2050.3$ (18), 1970.2 (7), 1938.5 (75), 1928.8 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]; (KBr): 3333 [$\nu(\text{NH})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 382 (12) [$\text{M} + 1$], 381 (57) [M^\oplus], 353 (37), 325 (31), 297 (62), 269 (63), 241 (88), 51 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{CrNO}_6$ (381.3) Ber. C 53.55 H 3.97 N 3.67
Gef. C 53.43 H 4.16 N 3.62

Pentacarbonyl(methylisocyanid)chrom (**13**) und *Tetracarbonylbis(methylisocyanid)chrom* (**14**) durch Umsetzung von **10** mit **1a**: Zu 264 mg (1.00 mmol) **1a**, 118 mg (2.00 mmol) *N*-Methylformamid (**10**) und 202 mg (2.00 mmol) Triethylamin in 3 ml trockenem Dichlormethan gibt man bei 0°C in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß langsam eine Lösung aus 307 mg (2.00 mmol) Phosphoroxidtrichlorid und 404 mg (4.00 mmol) Triethylamin in 2 ml Dichlormethan. Der Reaktionsansatz färbt sich dunkel, riecht nach Methylisocyanid und wird nach 1 h aus dem Eisbad genommen. Bei 20°C läßt man weitere 4 h stehen, dampft ein (20°C, 20 Torr), nimmt in Ether auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm). Mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eluiert man zwei farblose Fraktionen. Diese werden eingedampft (20°C, 20 Torr) und in 4 ml Pentan aufgenommen. Daraus erhält man bei -78°C **13** (50 mg, 23%), farblose Kristalle, Schmp. 60°C, $R_f = 0.60$ in Petrolether/Dichlormethan (3:1) und **14** (40 mg, 16%), farblose Kristalle, Schmp. 133°C, $R_f = 0.40$ in Petrolether/Dichlormethan (3:1).

13: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:3): $\delta = 2.48$ (s, NCH_3). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2177.6$ (4) [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$], 2067.7 (7), 1959.7 (100), 1930.7 (4) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$].

$\text{C}_6\text{H}_3\text{CrNO}_5$ (221.1) Ber. C 32.60 H 1.37 N 6.34
Gef. C 34.79 H 1.62 N 6.28

14: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:3): $\delta = 2.62$ (s, 2 NCH_3). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2171.8$, 2137.1 [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$], 2019.5 (30), 1959.7 (22), 1944.2 (43), 1932.7 (100), 1925.0 (65) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 247 (13) [$\text{M} + 1$], 246 (16) [M^\oplus], 218 (10), 190 (8), 162 (10), 134 (62), 119 (20), 93 (100).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{CrN}_2\text{O}_4$ (246.2) Ber. C 39.04 H 2.46 N 11.38
Gef. C 38.84 H 2.48 N 10.96

(*1E*)-1-Ethoxy-3-(methylimino)-3-phenyl-1-propen (**21e**) und 3-(Methylamino)zimtaldehyd (**22e**) durch Thermolyse von (*Z*)-**6e**:

127 mg (0.33 mmol) (*Z*)-**6e** in 4 ml Benzol werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 5 h auf 70°C erhitzt. Der Reaktionsansatz färbt sich dunkel und wird anschließend an Kieselgel (Säule 15 × 2 cm) chromatographiert. Mit Aceton eluiert man eine farblose Fraktion, die nach Eindampfen **22e** ergibt (30 mg, 56%, farbloses Öl). Zum Nachweis von **21e** wird (*Z*)-**6e** in C_6D_6 thermolysiert, anschließend der Reaktionsansatz mit CS_2 versetzt und anhand von $^1\text{H-NMR}$ - und GC/MS-Spektren untersucht.

21e: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:3): $\delta = 7.3-7.1$ (5H, m, C_6H_5), 5.50 (1H, d, $^3J = 7.3$ Hz, 1-H), 4.58 (1H, d, $^3J = 7.3$ Hz, 2-H), 3.24 (3H, s, NCH_3), 3.10 (2H, q, OCH_3), 1.14 (3H, t, CH_3 Et). — GC-MS: m/z (%) = 189 (14) [M^\oplus], 174 (100), 160 (54), 144 (65), 118 (58), 112 (48), 77 (55).

22e: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:3): $\delta = 10.7$ (1H, breit, NH), 9.06 (1H, d, $^3J = 2.2$ Hz, 1-H), 7.2-7.1 (5H, m, C_6H_5), 4.87 (1H, d, $^3J = 2.2$ Hz, 2-H), 2.52 (3H, d, $^3J = 5.3$ Hz, NCH_3). — IR (NaCl), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 3242.1$ [$\nu(\text{NH})$], 1614.4 [$\nu(\text{C}=\text{O})$]. — GC-MS (70 eV): m/z (%) = 161 (70) [M^\oplus], 160 (100), 146 (14), 144 (42), 103 (42), 77 (30).

CAS-Registry-Nummern

1a: 25879-46-3 / **5a**: 79-16-3 / **5b**: 1187-58-2 / **5c**: 2675-88-9 / **5d**: 6830-83-7 / **5e**: 613-93-4 / (*Z*)-**6a**: 127998-74-7 / (*Z*)-**6b**: 127998-75-8 / (*Z*)-**6c**: 127998-76-9 / (*Z*)-**6d**: 127998-77-0 / (*Z*)-**6e**: 127998-78-1 / **10**: 123-39-7 / **13**: 33726-04-4 / **14**: 113217-99-5 / **21e**: 127998-72-5 / **22e**: 127998-73-6

¹⁾ 46. Mitteilung: R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1847.

²⁾ Zusammenstellung der bisher bekannten Darstellungsverfahren für diese Komplexe: R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **123** (1990) 611.

^{3a)} C. G. Kreiter, *Angew. Chem.* **80** (1968) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 390; C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1230. — ^{3b)} C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **77** (1974) 345; C. P. Casey, R. A. Boggs, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8947; W. D. Wulff, S. R. Gilbertson, *ibid.* **107** (1985) 503.

⁴⁾ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 537.

⁵⁾ R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **122** (1989) 365.

⁶⁾ L. S. Hegedus, L. M. Schultze, J. Montgomery, *Organometallics* **8** (1989) 2189.

⁷⁾ R. Aumann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1456.

⁸⁾ K. H. Dötz, B. Fuggen-Köster, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **182** (1979) 489.