

## 2H-Pyrrol-Komplexe durch stufenweise Insertion von Alkinen und Isocyaniden in M=C-Bindungen von Chrom- und Wolfram-Carbenkomplexen

Rudolf Aumann\* und Peter Hinterding

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

Eingegangen am 31. Mai 1990

**Key Words:** Carbene complexes of chromium and tungsten / 1-Metalla-1,3-dienes / Insertion of alkynes and isocyanides into M=C bonds / 2H-Pyrrole complexes of chromium and tungsten / [1+2+2] Cycloaddition reactions of carbene complexes, alkynes and isocyanides

### Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 50<sup>1)</sup>. – 2H-Pyrrole Complexes by a Stepwise Insertion of Alkynes and Isocyanides into M=C Bonds of Carbene Chromium or Tungsten Complexes

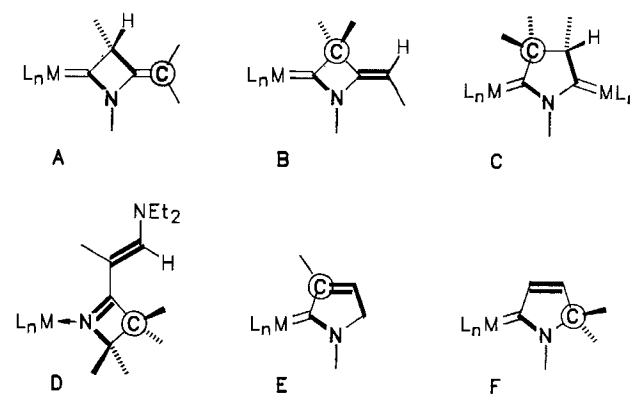
2H-Pyrrole complexes **6a, b** are obtained in two steps by [1+2+2] cycloaddition reactions of the carbene complex  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_5$  (**1d**), the alkyne  $\text{EtO}-\text{C}\equiv\text{CH}$  (**2**) and isocyanides  $\text{R}^1-\text{NC}$  **4a, b** ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{c-C}_6\text{H}_{11}$ ).  $\text{L}_n\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{R}$  **1** [ $\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5, \text{W}(\text{CO})_5, \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$ ] reacts with **2** to give 1-metalla-1,3-dienes **3a-d**. (*E*)/(*Z*)-**3d** and **4** yield **6a, b**

via 1-aza-1,2,4-pentatriene complexes **5**, which are open-chain precursors of **6**. 2H-Pyrrole complexes **11** and **14** are synthesized in overall [2+1+2] cycloadditions with reversed connectivity, or formation of 1-chroma-1,3-dienes **10** and **13** by condensation of the methylcarbene complex **1a** with acid amides, and cyclisation again with isocyanides **4**.

Übergangsmetall-Carbenkomplexe werden häufig als Reagenzien für organische Synthesen eingesetzt, da die funktionellen Gruppen M=C sich leicht und sehr vielfältig modifizieren lassen<sup>2)</sup>. Eingehend studiert wurden Additionsreaktionen von Alkinen<sup>3)</sup> an Cr=C-Bindungen zum Aufbau von Carbocyclen sowie Additionsreaktionen von Iminen<sup>4a)</sup> und Isocyaniden<sup>5)</sup> an M=C-Bindungen (M = Cr, Mo, W, Mn, Fe) zur Darstellung von N-Heterocyclen<sup>4)</sup>. Neben Zwei-Komponenten- sind grundsätzlich auch Drei-Komponenten-Reaktionen mit diesen Verbindungen möglich. Letztere wurden bisher nur selten beachtet, obwohl zahlreiche prinzipiell interessante Kombinationsmöglichkeiten bestehen. Schema 1 zeigt einige Beispiele für Drei-Komponenten-Reaktionen von Carbenkomplexen mit Alkinen und Isocyaniden zu vier- und fünfgliedrigen N-Heterocyclen A–F, deren Bausteine und Verknüpfungsmuster jeweils gekennzeichnet sind. Demnach reagieren *endständige* Alkine wie Vinyliden-Einheiten. Sie liefern mit Carben-Chrom- oder Carben-Wolframkomplexen *einkernige* Azetidinylden-Komplexe<sup>6)</sup> A und B (deren Alkin-Bausteine endo- bzw. exocyclisch integriert wurden), mit (elektronenreichen) Carben-Mangankomplexen<sup>5,7)</sup> hingegen *zweikernige* Pyrrol-Derivate C.  $\alpha$ -CH-acide Isocyanide und Inamin ergeben Dihydroazet-Komplexe D<sup>8)</sup>. Pyrrol-Derivate E<sup>9)</sup> lassen sich durch Cyclisierung von Alkenylcarben-Komplexen mit Isocyaniden erhalten. Pyrrol-Derivate vom Typ F waren bisher nicht bekannt. E und F sind strukturell zwar verwandt, sie weisen jedoch topologisch verschiedene Verknüpfungsmuster auf, da in E der ursprüngliche und der neu gebildete Carbenkohlenstoff benachbart, in F jedoch durch zwei Kohlenstoffatome getrennt sind. Die stufenweise Verknüpfung von

Carbenkomplexen mit Alkinen und Isocyaniden zu Pyrrol-Derivaten vom Typ F ist Gegenstand vorliegender Untersuchung.

Schema 1. Bisher bekannte Verknüpfungsmuster A–F von vier- und fünfgliedrigen N-Heterocyclen aus Drei-Komponenten-Reaktionen von Carbenkomplexen [ $\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5, \text{W}(\text{CO})_5, \text{Mn}(\text{CO})_2(\text{MeC}_5\text{H}_4)$ ];  $\odot$  = ursprüngliches Carbenkohlenstoffatom] mit Alkinen und Isocyaniden

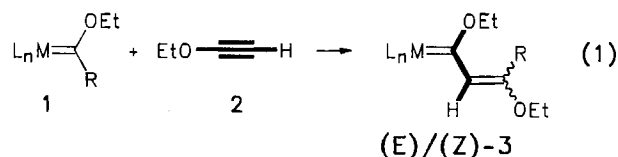


Wir berichten hier über Reaktionssequenzen, bei denen ein Alkin-**2** und ein Isocyanid **4** stufenweise nacheinander in M=C-Bindungen von **1** eingebaut und über 1-Aza-1,2,4-pentatrien-Zwischenstufen **5** letztlich in [1+2+2]-Cycloadditionen die Pyrrol-Derivate **6** [Gl. (1) bis (3)] gewonnen wurden. Weiterhin haben wir aus **1** nach anderem Bauprinzip über 1-Metalla-1,3-diene (*E*)-**10** und (*E*)-**13** durch

[2 + 1 + 2]-Cycloadditionen die Pyrrolkomplexe **11** [Gl. (5) und (6)] bzw. *spiro*-**14** [Gl. (7) und (8)] hergestellt.

### 1-Metalla-1,3-diene **3** aus Carbenkomplexen **1** und einem Alkin **2**

Ethoxycarben-Komplexe **1** addieren elektronenreiche Alkine, wie z. B. Ethoxyethin (**2**)<sup>10</sup> zu 1-Metalla-1,3-dienen **3** [Gl. (1), Tab. 1]. Diese bilden (*E*)/(*Z*)-Gemische, in denen der Anteil an Isomeren (*E*)-**3** überwiegt (Tab. 1).



	<b>1a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>
L <sub>n</sub> M	Cr(CO) <sub>5</sub>	W(CO) <sub>5</sub>	Cr(CO) <sub>5</sub>	W(CO) <sub>5</sub>
R	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

1-Ethoxycarben-Komplexe vom Typ **3** sind wesentlich reaktiver als die strukturgleich gebauten 1-Aminocarben-Komplexe, die man z. B. durch Umsetzung von **1** mit 1-Aminoalkinen [analog zu Gl. (1)]<sup>4a</sup> gewinnt. Anders als bei den 1-Amino-Derivaten ist zur Darstellung von **3** nach Gl. (1) ein zwei- bis vierfacher Überschuß an **2** erforderlich, da **2** teilweise durch Metall-induzierte Polymerisation verbraucht wird. Methylcarben-Komplexe **1a**, **1b** liefern Insertionsprodukte **3** mit ausschließlich (*E*)-Konfiguration (Tab. 1). Aus Phenylcarben-Komplexen **1c**, **1d** hingegen erhält man Gemische von (*E*)- und (*Z*)-Isomeren, die jedoch nicht konfigurationsstabil sind und sich in Lösung rasch ineinander umwandeln (s. u.).

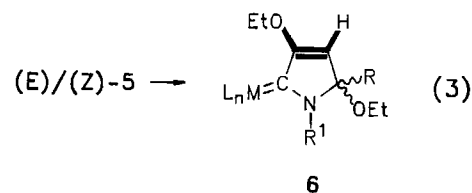
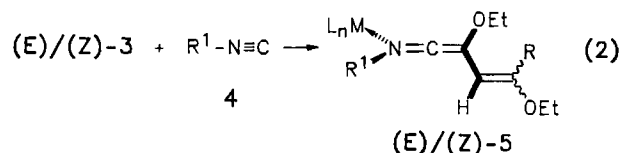
### Konfiguration von (*E*)/(*Z*)-**3**

Anhand von NOE-Messungen wurden die Konfigurationen von (*E*)/(*Z*)-**3** zugeordnet. Bei (*E*)-**3a**, **3b** bewirkt die Bestrahlung von 2-H bei 20°C jeweils eine deutliche Intensitätszunahme der Signale von 3-OCH<sub>2</sub> (um 12 bzw. 14%). Im Gegensatz zu den 3-Methyl-Derivaten **3a**, **3b** beobachtet man bei den 3-Phenyl-Derivaten **3c**, **3d** eine auf der NMR-Zeitskala rasche (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung an der C=C-Bindung. Bei **3d** wurde dies durch Spin-Sättigungs-Übertragung zwischen den Protonen der 1-OCH<sub>2</sub>-Gruppen von (*E*)- und (*Z*)-Isomeren nachgewiesen. Ab 70°C, 300 MHz ist zudem eine dynamische Linienverbreiterung der Resonanzsi-

gnale dieser Protonen erkennbar. Daß diese nicht durch rasche *s-cis/trans*-Isomerisierung hervorgerufen wird, folgern wir aus der relativen Lage der Resonanzsignale von C-3 von (*E*)- und (*Z*)-**3d** im Vergleich mit chemischen Verschiebungen ähnlich gebauter Verbindungen<sup>11</sup>. Aufgrund des  $\gamma$ -Effekts (Zwischen L<sub>n</sub>M und Substituenten an C-3) erwarten wir für *s-cis*-(*E*)-**3d** das Signal von C-3 um ca. 20 ppm<sup>11</sup> bei tieferem Feld als bei *s-trans*-(*E*)-**3d**. Da die Differenz jedoch tatsächlich nur 4 ppm beträgt (Tab. 2), führen wir die Linienverbreiterung auf eine rasch verlaufende (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung zurück. Dies steht im Einklang mit früher gemachten Beobachtungen<sup>11</sup>, daß 3-Phenyl-1-metalla-1,3-diene (vermutlich aus sterischen Gründen) deutlich geringere Konfigurationsstabilität zeigen als die entsprechenden 3-Methyl-Derivate.

### Pyrrole **6** durch Insertion von Isocyaniden in M=C-Bindungen von **3**

Von zahlreichen 1-Ethoxycarben-Komplexen ist bekannt, daß sie rasch Isocyanide R<sup>1</sup>-NC **4** (**a**: R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, **b**: R<sup>1</sup> = *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) an der M=C-Bindung addieren und dabei Ketenimin-Komplexe<sup>5</sup> bilden. Entsprechend liefern 1-Metalla-1,3-diene (*E*)/(*Z*)-**3d** mit **4a**, **4b** die 2,5-Dihydropyrrolyliden-Komplexe **6a**, **6b** [Gl. (3), Tab. 2] über 1-Aza-1,2,4-pentatrien-Zwischenstufen **5** [Gl. (2)]<sup>9</sup>. Letztere sind thermolabil und cyclisieren bei 20°C spontan zu **6**.



Bei Einwirkung von überschüssigem **4** auf **3** wird eine Nebenreaktion eingeleitet und gemäß Gl. (4) aus **5** durch Substitution mit **4** der Ketenimin-Ligand **7** freigesetzt<sup>5,9</sup>. Auch bei 1:1-Umsetzung von **3** mit **4** kann ein durch unvollständige Durchmischung des Reaktionsansatzes entstehender lokaler Überschuß an Isocyanid diese Nebenreaktion induzieren (auf Kosten der Ausbeuten an Pyrrol **6**).

Tab. 1. Substitutionsmuster von **3**, Ausbeuten von (*E*)/(*Z*)-**3** (in %), charakteristische <sup>13</sup>C-NMR-Signale ( $\delta$ , C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3)

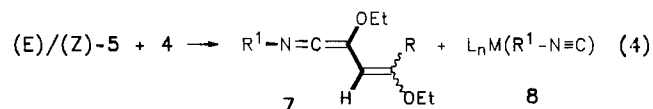
	L <sub>n</sub> M	R	( <i>E</i> )/( <i>Z</i> ) <sup>a</sup>	$\delta$ (M=C)	$\delta$ (C-2)	$\delta$ (C-3)	$\delta$ (1-OCH <sub>2</sub> )	$\delta$ (3-OCH <sub>2</sub> )
( <i>E</i> )- <b>3a</b>	Cr(CO) <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	96:0	319.9	120.7	162.8	76.1	65.2
( <i>E</i> )- <b>3b</b>	W(CO) <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	95:0	295.2	123.7	165.8	79.0	65.4
( <i>E</i> )- <b>3c</b>	Cr(CO) <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	44:7	324.1	121.0	159.7	75.5	65.8
( <i>E</i> )- <b>3d</b>	W(CO) <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	72:8	297.5	123.4	162.8	77.9	65.7
( <i>Z</i> )- <b>3d</b>	W(CO) <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	<sup>b</sup>	123.7	158.8	78.7	68.9

<sup>a</sup>) Jeweils bezogen auf umgesetzttes **1**. — <sup>b</sup>) Nicht ermittelt.

Tab. 2. Substitutionsmuster, Ausbeuten (%) und charakteristische  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von **6**

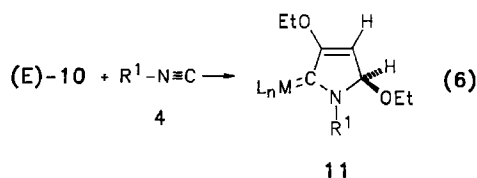
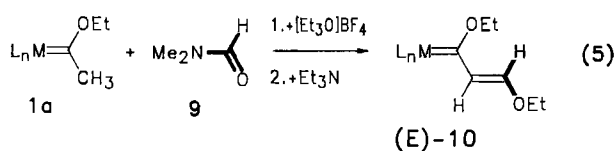
	$\text{L}_n\text{M}$	R	$\text{R}^1$	(%)	$\delta(\text{M}=\text{C})$	$\delta(\text{C}-3)$	$\delta(\text{C}-4)$	$\delta(\text{C}-5)$
<b>6a</b>	$\text{W}(\text{CO})_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	70	243.4	162.3	104.5	106.7 <sup>a)</sup>
<b>6b</b>	$\text{W}(\text{CO})_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	<i>c</i> - $\text{C}_6\text{H}_{11}$	43	244.1	160.8	107.8	107.7 <sup>a)</sup>
<b>11</b>	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	H	<i>c</i> - $\text{C}_6\text{H}_{11}$	67	262.5	161.3	98.2	95.0 <sup>b)</sup>
<i>spiro-14a</i>	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	<sup>c)</sup>	$\text{CH}_3$	62	262.5	160.6	103.1	95.4 <sup>b)</sup>
<i>spiro-14b</i>	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	<sup>c)</sup>	<i>c</i> - $\text{C}_6\text{H}_{11}$	65	<sup>d)</sup>			

<sup>a)</sup> In  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:3. – <sup>b)</sup> In  $\text{C}_6\text{D}_6$ . – <sup>c)</sup> 5-*spiro*-[ $\text{CH}_2$ ] $_2\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-$ . – <sup>d)</sup> Nicht ermittelt.



### 2H-Pyrrol-Derivat **11** aus **1a**

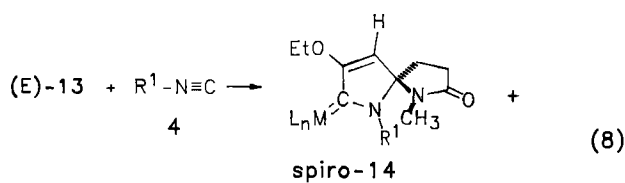
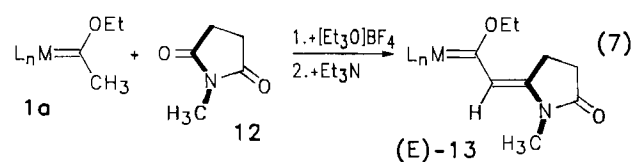
Ebenso wie **6** wurde auch der 2H-Pyrrol-Komplex **11** aus einem  $\text{C}_1$ -, einem  $\text{C}_2$ - und einem CN-Baustein hergestellt. Jedoch unterscheiden sich die Synthesen prinzipiell, sowohl hinsichtlich der Herkunft der Bausteine als auch der Regiochemie ihrer Verknüpfung (Formelbilder E und F, Schema 1). Man gewinnt **11** aus dem 1-Metalla-1,3-dien (*E*)-**10**, das seinerseits z. B. durch Kondensation von **1a** mit Dimethylformamid (**9**) zugänglich ist<sup>11</sup>). Nach Gl. (5) bleibt bei dieser Synthese der ursprüngliche Carbenkohlenstoff an das Metall gebunden. Letztlich entsteht **11** nach dem Verknüpfungsmuster E (Schema 1) einer [2+1+2]-Cycloaddition.



### Spiro-14 aus 3-(Acylamino)alkenyl-Carbenkomplexen (*E*)-13

Bei (elektronenreichen) 1-Aminocarben- $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplexen ist die Bereitschaft zur Insertion von Isocyaniden in die  $\text{Cr}=\text{C}$ -Bindung (verglichen mit den entsprechenden 1-Ethoxyderivaten) deutlich herabgesetzt und dadurch die Substitution von Kohlenmonoxid- durch Isocyanidliganden begünstigt<sup>12</sup>). *N*-Acylierung bewirkt eine erhebliche Reaktivitätssteigerung an der  $\text{Cr}=\text{C}$ -Bindung sowohl bei 1-Amino- als auch bei vinylogenen 3-Aminocarben-Komplexen<sup>13</sup>). Wir erhielten den 3-(Acylamino)alkenyl-Carbenkomplex (*E*)-**13** durch Kondensation von **1a** mit dem cyclischen Imid **12** [Gl. (7)]<sup>11,14</sup>). (*E*)-**13** addiert Isocyanide **4a**, **b** zu *spiro-14* [Gl. (8)]. Allerdings müssen die Reaktionsbedingungen genau eingehalten werden, da andernfalls in unerwünschter Nebenreaktion eine *cis*-Substitution von  $\text{L}=\text{CO}$  durch **4** zu **15** eintreten kann. Das Verhältnis von Sub-

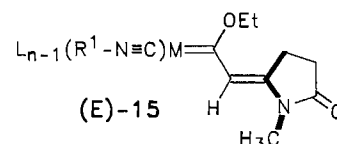
stitution zu Insertion läßt sich anhand der Reaktionstemperatur kontrollieren. So liefert (*E*)-**13** mit **4a** bei 20°C durch Insertion und anschließende Cyclisierung bevorzugt die Spiroverbindung **14** (Tab. 2), bei 70°C jedoch überwiegend das Substitutionsprodukt **15**.



$\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5$

**14, 15 a:**  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$

**b:**  $\text{R}^1 = \textit{c}\text{-C}_6\text{H}_{11}$



### Ausblick

1-Metalla-1,3-diene sind nach unterschiedlichen Verfahren leicht zugänglich<sup>15</sup>) und haben sich als Synthese-Bausteine bewährt<sup>15</sup>). In vorliegender Arbeit wurden aus 1-Metalla-1,3-dienen und Isocyaniden Pyrrol-Derivate nach zwei unterschiedlichen Verknüpfungsmustern E und F (Schema 1) aufgebaut. Die Reaktionen ermöglichen den Zugang zu hoch funktionalisierten 2H-Pyrrolyliden- sowie entsprechenden Spiro-Derivaten, die leicht und vielfältig modifizierbare<sup>2</sup>)  $\text{M}=\text{C}$ -Bindungen enthalten. Außer Zwei-Komponenten-Reaktionen mit ungesättigten Substraten, wie Alkinen oder Isocyaniden, zum Aufbau carbocyclischer und heterocyclischer Ringe sollte eine Vielzahl von Drei-Komponenten-Reaktionen möglich sein. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt steht deren Erforschung noch aus.

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

### Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. – Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert. –  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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. Ausgangsmaterial **1**<sup>16)</sup>, **2**<sup>17)</sup>.

*Pentacarbonyl[(2E)-1,3-diethoxybutenyliden]chrom (3a)*: Zu 264 mg (1.00 mmol) **1a** in 4 ml trockenem Ether gibt man bei 0°C in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 280 mg (4.00 mmol) **2**. Nach 24 h bei 4°C wird eingedampft (20°C, 20 Torr), in Petrolether aufgenommen und der gesamte Ansatz an Kieselgel chromatographiert (Säule 30 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether eine gelbe Fraktion mit nicht-umgesetztem **1a** (140 mg, 53%), dann eine zweite, ebenfalls gelbe Fraktion mit **3a**. Diese wird eingedampft (20°C, 20 Torr), in 3 ml Pentan aufgenommen und die Lösung gekühlt. Bei –78°C erhält man 150 mg (45% absolut bzw. 96% bez. auf umgesetztes **1a**) gelbe Kristalle von **3a**, Schmp. 38°C,  $R_f = 0.5$  in Petrolether/Dichlormethan (3:1). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3): δ = 6.82 (s, 1H, 2-H), 4.78 und 3.73 (je q, je 2H, je OCH<sub>2</sub>), 1.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.33 und 1.13 (je t, je 3H, je CH<sub>3</sub>, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3): δ = 319.9 (Cr=C), 223.7 und 218.0 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)<sub>5</sub>], 162.8 (C-3), 120.7 (C-2), 76.1 und 65.2 (je OCH<sub>2</sub>), 23.3 (C-4), 15.4 und 14.3 (je CH<sub>3</sub>, Et). — IR (Pentan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu} = 2056.1$  (21), 1938.5 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 1640 [ν(C=C)]. — FD-MS:  $m/z$  (%) = 334 [M<sup>+</sup>].

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>CrO<sub>7</sub> (334.3) Ber. C 46.72 H 4.22 Gef. C 46.94 H 4.17

*Pentacarbonyl[(2E)-1,3-diethoxybutenyliden]wolfram (3b)*: Zu 264 mg (1.00 mmol) **1b** in 4 ml trockenem Ether gibt man bei 0°C in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 280 mg (4.00 mmol) **2**. Nach 24 h bei 4°C wird eingedampft (20°C, 20 Torr), in Petrolether aufgenommen und der gesamte Ansatz an Kieselgel chromatographiert (Säule 30 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether eine gelbe Fraktion mit nicht-umgesetztem **1b** (150 mg, 38%), dann eine zweite, gelbe Fraktion mit **3b**. Diese wird eingedampft (20°C, 20 Torr), in 3 ml Pentan aufgenommen und liefert beim Kühlen (–78°C) gelbe Kristalle von **3b** (275 mg, 59% absolut bzw. 95% bez. auf umgesetztes **1b**), Schmp. 43°C,  $R_f = 0.5$  in Petrolether/Dichlormethan (3:1). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3): δ = 6.81 (s, 1H, 2-H), 4.63 und 3.74 (je q, je 2H, je OCH<sub>2</sub>), 2.00 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.36 und 1.18 (je t, je 3H, je CH<sub>3</sub>, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3): δ = 295.2 [W=C, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W–<sup>13</sup>C) = 98.5 Hz], 203.4 und 198.8 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)<sub>5</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W–<sup>13</sup>C) = 122.2 und 122.7 Hz], 165.8 (C-3), 123.7 (C-2), 79.0 und 65.4 (je OCH<sub>2</sub>), 23.7 (C-4), 15.4 und 14.4 (je CH<sub>3</sub>, Et). — IR (Pentan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu} = 2063.8$  (20), 1936.5 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 1641 [ν(C=C)]. — MS (70 eV):  $m/z$  <sup>184</sup>W (%) = 466 (4), 438 (2), 410 (4), 382 (3), 354 (4), 326 (7), 57 (100).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>W (466.1) Ber. C 33.50 H 3.03 Gef. C 33.56 H 3.03

*Pentacarbonyl[(2E)/(2Z)-1,3-diethoxy-3-phenylpropenyliden]chrom [(E)- und (Z)-3c]*: Zu 326 mg (1.00 mmol) **1c** in 4 ml trockenem Ether gibt man bei 0°C in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 280 mg (4.00 mmol) **2**. Nach 24 h bei 4°C wird eingedampft (20°C, 20 Torr), in Petrolether aufgenommen und der gesamte Ansatz an Kieselgel chromatographiert (Säule 30 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether eine rote Fraktion mit nicht-umgesetztem **1c** (70 mg, 27%), dann eine zweite, ebenfalls rote Fraktion mit **3c**. Diese wird eingedampft (20°C, 20 Torr) und in 3 ml Pentan aufgenommen. Daraus erhält man bei –78°C laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein 1:10-Gemisch von (Z)-**3c** und (E)-**3c** (140 mg, 35% absolut bzw. 48% bez. auf umgesetztes **1c**), rote Kristalle, Schmp. 60°C,

$R_f = 0.56$  in Petrolether/Dichlormethan (3:1). Das Gemisch wurde nicht getrennt.

[(E)-**3c**]: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3): δ = 7.16–7.04 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.90 (1H, s, 2-H), 4.39 und 3.71 (je 2H, je q, je OCH<sub>2</sub>), 1.05 und 0.57 (je 3H, je t, je CH<sub>3</sub>, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3): δ = 324.1 (Cr=C), 223.8 und 217.9 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)<sub>5</sub>], 159.7 (C-3), 137.3 (*i*-C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.5, 128.9, 128.0 (1:2:2, C-2 bis -6, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 121.0 (C-2), 75.5 und 65.8 (je OCH<sub>2</sub>), 14.4 und 13.9 (je CH<sub>3</sub>, Et). — IR (Pentan), [(E)- und (Z)-**3c**], cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu} = 2056.1$  (21), 1940.4 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 1608 [ν(C=C)]. — MS (70 eV) [(E)- und (Z)-**3c**]:  $m/z$  (%) = 396 (12) [M<sup>+</sup>], 368 (6), 340 (11), 312 (16), 284 (17), 256 (20), 199 (23), 184 (38), 52 (100).

[(Z)-**3c**]: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3): δ = 7.15–7.04 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.82 (1H, s, 2-H), 4.65 und 3.58 (je 2H, je q, je OCH<sub>2</sub>), 1.30 und 1.05 (3H, je t, je CH<sub>3</sub>, Et).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>CrO<sub>7</sub> (396.3) Ber. C 54.55 H 4.07 Gef. C 55.15 H 4.28

*Pentacarbonyl[(2E)/(2Z)-1,3-diethoxy-3-phenylpropenyliden]wolfram [(E)- und (Z)-3d]*: Zu 458 mg (1.00 mmol) **1d** in 4 ml trockenem Ether gibt man bei 0°C in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 140 mg (2.00 mmol) **2**. Nach 24 h bei 4°C wird eingedampft (20°C, 20 Torr), in Petrolether aufgenommen und der gesamte Ansatz an Kieselgel chromatographiert (Säule 30 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether nicht-umgesetztes **1d** (140 mg, 31%), dann eine zweite, rote Fraktion. Diese wird eingedampft (20°C, 20 Torr) und in 3 ml Pentan aufgenommen. Daraus erhält man bei –78°C ein 10:1-Gemisch von (E)- und (Z)-**3d** (290 mg, 55% absolut bzw. 80% bez. auf umgesetztes **1d**, rote Kristalle, Schmp. 82°C,  $R_f = 0.56$  in Petrolether/Dichlormethan 3:1). Das Gemisch wurde nicht getrennt.

[(E)-**3d**]: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3): δ = 7.15–7.05 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.85 (1H, s, 2-H), 4.26 und 3.78 (je 2H, je q, je OCH<sub>2</sub>), 1.14 und 0.63 (je 3H, je t, je CH<sub>3</sub>, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3): δ = 297.5 (W=C), 203.3 und 198.3 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)<sub>5</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W–<sup>13</sup>C) = 120.6 und 127.5 Hz], 162.8 (C-3), 137.0 (*i*-C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.4, 128.7, 127.7 (1:2:2, C-2 bis -6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 123.8 (C-2), 77.9 und 65.7 (je OCH<sub>2</sub>), 14.2 und 13.6 (je CH<sub>3</sub>, Et). — IR (Pentan), [(E)- und (Z)-**3d**], cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu} = 2063.8$  (24), 1938.5 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 1607 [ν(C=C)]. — MS (70 eV), [(E)- und (Z)-**3d**],  $m/z$  <sup>184</sup>W (%) = 528 (21) [M<sup>+</sup>], 500 (9), 472 (20), 444 (31), 416 (24), 388 (28), 69 (100).

[(Z)-**3d**]: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3): δ = 7.15–7.05 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.88 (1H, s, 2-H), 4.67 und 3.67 (je 2H, je q, je OCH<sub>2</sub>), 1.37 und 1.14 (3H, je t, je CH<sub>3</sub>, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3): δ = [W=C und W(CO)<sub>5</sub>, Signale nicht lokalisiert], 158.8 (C-3), 134.8 (*i*-C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.6, 128.6, 128.4, (1:2:2, C-2 bis 6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 123.7 (C-2), 78.7 und 68.9 (je OCH<sub>2</sub>), 15.3 und 14.9 (je CH<sub>3</sub>, Et).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>W (528.2) Ber. C 40.93 H 3.05 Gef. C 41.13 H 3.09

*Pentacarbonyl(3,5-diethoxy-1,5-dihydro-1-methyl-5-phenyl-2H-pyrrol-2-yliden)wolfram (6a)*: Zu 264 mg (0.50 mmol) (E)/(Z)-**3d** in Petrolether gibt man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß langsam 25 mg (0.60 mmol) **4a**. Der Reaktionsansatz färbt sich langsam dunkel und wird nach 24 h an Kieselgel chromatographiert (Säule 15 × 2 cm). Mit Petrolether/Aceton (20:1) eluiert man eine gelbe Fraktion mit **6a**, die eingedampft (20°C, 20 Torr) und in Pentan aufgenommen wird. Bei –78°C erhält man daraus gelbe Kristalle von **6a** (200 mg, 70%), Schmp. 108°C Zers.,  $R_f = 0.5$  in Petrolether/Dichlormethan (3:1). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3): δ = 7.25 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.91 (1H, s, 4-H), 3.66 (2H, m, diastereotope 3-OCH<sub>2</sub>), 3.34 und 2.97 (je 1H, je dq, <sup>2</sup>J = 9 Hz, <sup>3</sup>J = 7, diastereotope 5-OCH<sub>2</sub>), 3.08 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 1.33 und 1.19 (je 3H,

je t, je CH<sub>3</sub>, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3): δ = 243.4 (W=C), 203.2 und 198.3 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)<sub>5</sub>], 162.3 (C-3), 135.3 (*i*-C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129.2, 129.1, 125.6 (2:1:2, C-2 bis -6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 106.7 (C-5), 104.5 (C-4), 66.7 und 59.7 (je OCH<sub>2</sub>), 36.9 (NCH<sub>3</sub>), 15.4 und 14.3 (je CH<sub>3</sub>, Et). — IR (Pentan), cm<sup>-1</sup> (%): ν̄ = 2063.8 (16), 1942.3 (70), 1932.7 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 1621 [ν(C=C)]. — MS (70 eV): *m/z* <sup>184</sup>W (%) = 569 (30) [M<sup>+</sup>], 541 (28), 513 (34), 485 (12), 457 (10), 429 (12), 244 (28), 57 (100).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>7</sub>W (569.2) Ber. C 42.20 H 3.36 N 2.46  
Gef. C 41.90 H 3.48 N 2.49

*Pentacarbonyl(1-cyclohexyl-3,5-diethoxy-1,5-dihydro-5-phenyl-2H-pyrrol-2-yliden)wolfram (6b)* und *Pentacarbonyl(cyclohexylisocyanid)wolfram (8, R<sup>1</sup> = c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)*: Zu 264 mg (0.50 mmol) (*E*)/(*Z*)-**3d** in 2 ml Petrolether gibt man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß bei 0°C langsam 65 mg (0.60 mmol) **4b**. Der Ansatz färbt sich bei 20°C langsam dunkel und wird nach 24 h an Kieselgel chromatographiert (Säule 15 × 2 cm). Mit Petrolether/Aceton (96:4) eluiert man eine gelbe Fraktion, die eingedampft (20°C, 20 Torr) und in Pentan aufgenommen wird. Daraus erhält man 200 mg eines 3:2-Gemisches (laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum) aus **6b** (43%, R<sub>f</sub> = 0.6 in Petrolether/Dichlormethan 3:1) und **8b** (30%, R<sub>f</sub> = 0.8 in Petrolether/Dichlormethan 3:1).

**6b**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3): δ = 7.2–7.05 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.86 (1H, m, *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 4.82 (1H, s, 4-H), 3.61 (2H, q, 3-OCH<sub>2</sub>), 3.42 und 3.17 (je 1H, je dq, <sup>2</sup>J = 9 Hz, <sup>3</sup>J = 7, diastereotope 5-OCH<sub>2</sub>), 2.1–0.7 (10H, m, 5 CH<sub>2</sub>, Cyclohexyl), 1.33 und 1.21 (je 3H, je t, je CH<sub>3</sub>, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3): δ = 244.1 [W=C, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W–<sup>13</sup>C) = 92.9 Hz], 203.8 und 198.5 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)<sub>5</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W–<sup>13</sup>C) = 125.1 und 127.1 Hz], 160.8 (C-3), 136.6 (*i*-C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128.8, 128.6, 126.1 (2:1:2, C-2 bis -6, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 107.8 (C-4), 107.7 (C-5); 69.9, 66.8, 60.8 (*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, 2 OCH<sub>2</sub>); 32.7, 26.6, 23.1 (2:2:1, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 15.2 und 14.2 (je CH<sub>3</sub>, Et). — MS (70 eV): *m/z* <sup>184</sup>W (%) = 637 (14) [M<sup>+</sup>], 609 (14), 581 (10), 553 (24), 525 (38), 69 (100).

**8b**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3): δ = 3.35 (1H, m, *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 2.1–0.7 (10H, m, 5 CH<sub>2</sub>, Cyclohexyl). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3): δ = 196.5 und 194.7 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)<sub>5</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W–<sup>13</sup>C) = 127.7 Hz], 143.6 [breit, W(C=NC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)], 54.6 (*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 32.1, 25.2, 23.1 (2:2:1, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>). — IR (Pentan), **6d'**/**8b**, cm<sup>-1</sup> (%): ν̄ = 2063.6 (19), 1973.2 (8), 1953.9 (8), 1938.5 (77), 1928.5 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 1628 [ν(C=C)]. — MS (70 eV): *m/z* <sup>184</sup>W (%) = 433 (11) [M<sup>+</sup>], 377 (12), 349 (10), 321 (12), 293 (12), 55 (100).

*Pentacarbonyl(1-cyclohexyl-3,5-diethoxy-1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-yliden)chrom (11)*: Zu 107 mg (0.33 mmol) (*E*)-**10**<sup>11</sup> in 0.5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gibt man in einem „Aromaröhrchen“ bei 0°C langsam 36 mg (0.33 mmol) **4b**. Der Reaktionsansatz färbt sich bei 20°C langsam dunkel. Nach 24 h wird zentrifugiert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Lösung zeigt ein ca. 1:20-Gemisch aus (*E*)-**10** und **11**. Bei der Chromatographie an Kieselgel (Säule 15 × 2 cm) isoliert man mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eine gelbe Fraktion mit **11**. Diese wird eingedampft (20°C, 200 Torr) und in Pentan aufgenommen. Bei –78°C gelbe Kristalle von **11** (95 mg, 67%, Schmp. 82°C, R<sub>f</sub> = 0.5 in Petrolether/Dichlormethan 3:1). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:3): δ = 5.36 (1H, d, <sup>3</sup>J = 1.7 Hz, 4-H), 4.79 (1H, m, *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 4.70 (1H, d, <sup>3</sup>J = 1.7 Hz, 5-H), 3.60 (2H, q, 3-OCH<sub>2</sub>), 3.15 und 2.93 (je 1H, je dq, <sup>2</sup>J = 9 Hz, <sup>1</sup>J = 7, diastereotope 5-OCH<sub>2</sub>), 2.0–0.85 (10H, m, 5 CH<sub>2</sub>, Cyclohexyl), 1.34 und 1.02 (je 3H, je t, CH<sub>3</sub>, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 262.5 (Cr=C), 224.8 und 218.6 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)<sub>5</sub>], 161.3 (C-3); 98.2, 95.0 (C-4,5); 66.3 (OCH<sub>2</sub>), 65.6 (*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 59.2 (OCH<sub>2</sub>); 33.4, 31.8, 26.0, 24.7 (*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 14.5 und 13.9 (je CH<sub>3</sub>, Et). — IR (Pentan), cm<sup>-1</sup> (%): ν̄ = 2056.1 (20), 1977.0

(10), 1940.4 (80), 1930.7 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 1620.2 [ν(C=C)].

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>CrNO<sub>7</sub> (429.4) Ber. C 53.15 H 5.40 N 3.26  
Gef. C 53.04 H 5.32 N 3.27

*Pentacarbonyl(3-ethoxy-1,6-dimethyl-7-oxo-1,6-diazaspiro[4.4]-non-3-en-2-yliden)chrom (spiro-14a)* und *cis-Tetracarbonyl[(2E)-1-ethoxy-2-(1-methyl-5-oxo-2-pyrrolidinyli)ethyli)den](methylisocyanid)chrom (15a)*: Zu 120 mg (0.33 mmol) (*E*)-**13** in 2 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gibt man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß langsam 14 mg (0.33 mmol) **4a**. Man fügt 3 mg Hexamethylbenzol als internen Standard zu. Nach 4 d bei 20°C wird zentrifugiert und die Lösung anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren untersucht. Man beobachtet ein Gemisch (*E*)-**13**:**4a**:*spiro-14a*:**15a** im Verhältnis 19:19:46:6 bezogen auf Hexamethylbenzol. Bei der Chromatographie an Kieselgel (Säule 10 × 2 cm) werden (*E*)-**13** und **15a** mit Dichlormethan eluiert, *spiro-14a* (R<sub>f</sub> = 0.3 in Dichlormethan/Ether 1:1) zersetzt sich an Kieselgel relativ rasch (isolierte Ausb. 30 mg, 23%, gelbe Kristalle, Schmp. 137°C, Zers.). Unter energiereicheren Reaktionsbedingungen (70°C, 5 h) erhält man nur **15a** (70 mg, 57%, Schmp. 110°C).

*spiro-14a*: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.13 (1H, s, 4-H), 3.43 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 2.95 und 2.04 (je 3H, je s, je NCH<sub>3</sub>), 2.1–1.4 (4H, m, diastereotope 8-H<sub>2</sub> und 9-H<sub>2</sub>), 1.25 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 262.5 (Cr=C), 224.3 und 218.5 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)<sub>5</sub>], 176.6 (C=O), 160.6 (C-3), 103.1 (C-4), 95.4 (C-5), 66.7 (OCH<sub>2</sub>), 34.5 und 23.9 (je NCH<sub>3</sub>), 28.7 und 25.5 (C-8 und C-9), 13.9 (CH<sub>3</sub>, Et). — IR (Dichlormethan), cm<sup>-1</sup> (%): ν̄ = 2058.0 (20), 1932.7 (100) [ν(C≡O)]; 1701.2 (18) [ν(C=O)]; IR (KBr): 1703.1, 1697.4 [ν(C=O)], 1620.2 [ν(C=C)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 400 (16) [M<sup>+</sup>], 372 (12), 344 (12), 316 (14), 288 (16), 260 (25), 224 (24), 57 (100).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (400.3) Ber. C 48.01 H 4.03 N 7.00  
Gef. C 48.20 H 4.25 N 7.00

**15a**: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): δ = 7.09 (1H, s, 2-H), 5.08 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 3.51 und 3.05 (je 3H, je s, je NCH<sub>3</sub>), 3.16 und 2.54 (je 2H, je „t“ breit, je CH<sub>2</sub> Ring), 1.62 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): δ = 324.4 (Cr=C); 230.0, 224.6, 221.4 [1:1:2, Cr(CO)<sub>4</sub>], 178.2 (C=O), 166.7 [breit, Cr(C=NMe)], 150.2 (C-3), 119.7 (C-2), 75.7 (OCH<sub>2</sub>), 30 (breit, NCH<sub>3</sub>), 28.2 und 28.0 (je CH<sub>2</sub> Ring), 27.2 (NCH<sub>3</sub>), 15.9 (CH<sub>3</sub>, Et). — IR (Dichlormethan), cm<sup>-1</sup> (%): ν̄ = 2160.3 (30) (C≡N), 2004.0 (73), 1899.9 (100) [ν(=O)], 1735.9 (25) [ν(C=O)]; IR (KBr): 2173.8 [ν(C≡N)], 1741.7 [ν(C=O)], 1622.1 [ν(C=C)]. — MS (70 eV): *m/z*(%) = 372 (0.6) [M<sup>+</sup>], **344** (1), 316 (0.1), 288 (1.2), 260 (6), 219 (9), 167 (8), 52 (100).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (372.3) Ber. C 48.39 H 4.33 N 7.52  
Gef. C 47.98 H 4.25 N 7.36

*Pentacarbonyl[(1-cyclohexyl-3-ethoxy-6-methyl-7-oxo)-1,6-diazaspiro[4.4]non-3-en-2-yliden]chrom (spiro-14b)*: Zu 120 mg (0.33 mmol) (*E*)-**13** in 4 ml Pentan gibt man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß langsam 36 mg (0.33 mmol) **4b**. Der Reaktionsansatz färbt sich langsam dunkel. Man zentrifugiert nach 24 h und gewinnt aus der klaren Lösung bei –78°C gelbe Kristalle von *spiro-14b* (100 mg, 65%), Schmp. 162°C (Zers), R<sub>f</sub> = 0.4 in Dichlormethan/Ether (1:1). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.32 (1H, m, *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 4.97 (1H, s, 4-H), 3.96 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 2.52–2.45 (4H, m, breit, 9- und 8-CH<sub>2</sub>), 2.50 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 2.2–1.2 (10H, breit, 5 CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 1.52 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). — IR (Dichlormethan), cm<sup>-1</sup> (%): ν̄ = 2056.1 (26), 1979.0 (8), 1930.7 (100), [ν(C≡O)]; 1703.1 (14) [ν(C=O)]; IR (KBr): 1708.9 [ν(C=O)], 1637.6 [ν(C=C)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 468 (1) [M<sup>+</sup>], 440 (1), 412 (1), 384 (2), 356 (10), 328 (39), 193 (28), 165 (55), 55 (100).

## CAS-Registry-Nummern

1a: 25879-46-3 / 1b: 38669-69-1 / 1c: 26160-57-6 / 1d: 36834-98-7 /  
 2: 927-80-0 / 3a: 128899-57-0 / 3b: 128899-58-1 / (E)-3c: 128822-  
 63-9 / (Z)-3c: 128899-59-2 / (E)-3d: 128822-64-0 / (Z)-3d: 128899-  
 60-5 / 4a: 593-75-9 / 4b: 931-53-3 / 6a: 128822-65-1 / 6b: 128822-  
 66-2 / 8b: 15603-77-7 / (E)-10: 123624-13-5 / 11: 128822-67-3 / (E)-  
 13: 126123-73-7 / spiro-14a: 128822-68-4 / spiro-14b: 128822-69-5 /  
 15a: 128842-64-8

<sup>1)</sup> 49. Mitteilung: R. Aumann, H. Heinen, *J. Organomet. Chem.* **391** (1990) C7.

<sup>2)</sup> Übersicht: K.-H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.

<sup>3)</sup> Neure Übersichtsartikel: K.-H. Dötz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 587; K.-H. Dötz, M. Popall und G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **334** (1987) 57; K. S. Chan, G. A. Peterson, T. A. Brandsvold, K. L. Faron, C. A. Challener, C. Hyldahl, W. D. Wulff, *ibid.* **334** (1987) 9.

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> M. A. McGuire, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5538. — <sup>4b)</sup> M. Audouin, S. Blandinières, A. Parlier, H. Rudler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 23. — <sup>4c)</sup> K.-H. Dötz, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3597; K.-H. Dötz, B. Fügen-Köster, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **182** (1979) 489. — <sup>4d)</sup> M. F. Sempelhack, Jaiwook Park, *Organometallics* **5** (1986) 2550. — <sup>4e)</sup> B. Denise, A. Parlier, H. Rudler, J. Vaissermann, J. C. Daran, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1303. — <sup>4f)</sup> K.-H. Dötz, H.-G. Erben, K. Harms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 692; K.-H. Dötz, D. Grotjahn, K. Harms, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1384. — <sup>4g)</sup> W. D.

Wulff, V. Dragisich, J. C. Huffman, R. W. Kaesler, D. C. Yang, *Organometallics* **8** (1989) 2196. — <sup>4h)</sup> L. S. Hegedus, L. M. Schultze, J. Montgomery, *Organometallics* **8** (1989) 2189; L. S. Hegedus, D. B. Miller, Jr., *J. Org. Chem.* **54** (1989) 1241. — <sup>4i)</sup> Review: N. E. Schore, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1081. — <sup>4k)</sup> R. Aumann, H. Heinen, E. Kuckert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 978.

<sup>5)</sup> Neuerer Übersichtsartikel: R. Aumann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1456.

<sup>6)</sup> R. Aumann, E. Kuckert, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1939.

<sup>7)</sup> R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, unveröffentlicht.

<sup>8)</sup> R. Aumann, E. Kuckert, C. Krüger, R. Goddard, K. Angermund, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1475.

<sup>9)</sup> R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3801.

<sup>10)</sup> Vgl. K.-H. Dötz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 573, und zwar 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 586; C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7282.

<sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **123** (1990) 611. — <sup>11b)</sup> R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **122** (1989) 365.

<sup>12)</sup> R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1139.

<sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 605. — <sup>13b)</sup> R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 599.

<sup>14)</sup> R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1847.

<sup>15)</sup> Darstellungsverfahren und einige bisher bekannte Reaktionsmuster von 1-Metalla-1,3-dienen sind in Lit.<sup>11a,14)</sup> zusammengefaßt.

<sup>16)</sup> R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **101** (1968) 954.

<sup>17)</sup> G. Elington, E. R. Jones, B. L. Shaw, M. C. Whiting *J. Chem. Soc.* **1954**, 1860.

[188/90]